

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Nikola Jelić

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

doc. dr. sc. Vinko Šimunović, dipl. ing.

Student:

Nikola Jelić

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću, dipl. ing. na prihvaćanju mentorstva te na pruženoj podršci i korisnim savjetima pri izradi rada. Također se zahvaljujem svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na pruženoj pomoći pri izradi rada.

Zahvaljujem se djelatnicima Laboratorija za zavarivanje i Laboratorija za materijalografiju za pomoć pri pripremi i analizi ispitnih uzoraka.

Najveću zahvalu dugujem svojoj obitelji na velikoj potpori i strpljenju tijekom cijelog mog školovanja, a posebno tijekom fakultetskog obrazovanja.

Nikola Jelić

*Malo znanje čine ljude oholima,
a veliko skromnima.
Zato prazno klasje oholo diže glavu uvis,
a puno obara glavu ka zemlji.*

Nepoznati autor



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **NIKOLA JELIĆ** Mat. br.: 0035194745

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Korozijska svojstva Cu - Ni legura u morskoj vodi**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion properties of Cu - Ni alloys in sea water**

Opis zadatka:

Legure bakra s niklom predstavljaju važnu skupinu konstrukcijskih materijala visokih svojstava korozijske otpornosti. Stoga se primjenjuju za izradu različitih konstrukcija izloženih agresivnom okolišu. Ovu skupinu materijala čine različite legure koje se vrlo često koriste za izradu rashladnih cjevovoda kroz koje protječe morska voda. Iako ih odlikuje visoka otpornost na morsku vodu koja se temelji na spontanom nastanku zaštitnog oksidnog filma bakrenih oksida u određenim uvjetima može doći do pojave lokalnih oblika razaranja poput rupičaste korozije ili korozije u procjepu.

U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati podjelu i svojstva legura bakra s niklom. Detaljno izučiti njihovu korozijsku postojanost te opisati moguće oblike korozijskog oštećivanja. Posebno detaljno obraditi njihovu otpornost u morskoj vodi.


U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je osmisliti i provesti laboratorijsko korozijsko ispitivanje svojstava korozijske postojanosti Cu - Ni legura u morskoj vodi te analizirati rezultate i izvesti zaključke.

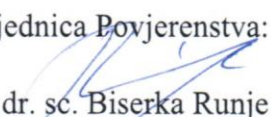
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
07. ožujka 2019.

Rok predaje rada:
09. svibnja 2019.

Predviđeni datum obrane:
15. svibnja 2019.
16. svibnja 2019.
17. svibnja 2019.

Zadatak zadao:

doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS TABLICA.....	VI
POPIS OZNAKA	VII
SAŽETAK	VIII
SUMMARY	IX
1. Uvod.....	1
2. Cu – Ni legure	2
2.1. Bakar	3
2.2. Nikal	4
2.3. Fizikalna i mehanička svojstva Cu – Ni legura	5
2.3.1. Mehanička svojstva Cu – Ni legura pri niskim temperaturama	6
2.3.2. Mehanička svojstva Cu – Ni legura pri povišenim temperaturama	6
2.4. Proizvodnja i obrada Cu – Ni legura	7
2.4.1. Lijevanje	7
2.4.2. Oblikovanje deformiranjem	7
2.4.3. Toplinska obrada	8
2.4.4. Strojna obrada.....	9
2.4.5. Prevlačenje.....	9
2.5. Postupci spajanja	9
2.5.1. Zavarivanje	9
2.5.2. Tvrdi i meki lemljenje.....	10
2.5.3. Mehanički spojevi.....	11
2.5.4. Obrada površine.....	11
3. Korozijska postojanosti Cu – Ni legura.....	12
3.1. Formiranje zaštitnog filma.....	13
3.1.1. Obraštanje	14
3.1.2. Kloriranje morske vode	15
3.2. Opća korozijska.....	16
3.3. Rupičasta i korozijska u procjepu	17
3.4. Napetostna korozijska	18
3.5. Erozijska korozijska	18
3.6. Selektivna korozijska	20
3.7. Galvanska korozijska	21
3.8. Utjecaj klorida i sadržaja kisika u morskoj vodi na korozijsku postojanost Cu – Ni legura.....	22
3.9. Utjecaj temperature na korozijsku postojanost Cu – Ni legura	23

3.10. Utjecaj sulfida na korozijsku postojanost Cu – Ni legura.....	23
4. Primjena Cu – Ni legura.....	25
4.1. Cjevovodi za morsku vodu	25
4.2. Kondenzatori i izmjenjivači topline.....	26
4.3. Brodske konstrukcije	27
5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja.....	29
5.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC – tehnike)	29
5.1.1. Određivanje korozijskog potencijala	30
5.1.2. Tafelova ekstrapolacija	31
5.1.3. Metoda linearne polarizacije.....	33
5.1.4. Ciklička polarizacija	34
6. Eksperimentalni dio.....	37
6.1. Priprema i analiza uzoraka	37
6.2. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom.....	40
6.3. Elektrokemijska ispitivanja uzoraka koji nisu bili uronjeni u morsku vodu prije ispitivanja.....	45
6.4. Elektrokemijska ispitivanja uzoraka uronjenih 7 dana u morsku vodu prije ispitivanja.....	49
6.5. Elektrokemijska ispitivanja uzoraka uronjenih 14 dana u morsku vodu prije ispitivanja.....	58
6.6. Analiza i usporedba rezultata ispitivanja	67
7. Zaključak.....	79
8. Literatura	81
PRILOZI	83

POPIS SLIKA

Slika 1.	Dijagram stanja Cu – Ni legura [3]	2
Slika 2.	Bakar kakav se ponekad može pronaći u prirodi [5]	3
Slika 3.	Nikal čistoće 99,9 % [7]	4
Slika 4.	Ovisnost vlačne čvrstoće, istezljivosti i kontrakcije poprečnog presjeka o temperaturi za leguru koja sadrži 20 % Ni [3]	6
Slika 5.	Topljivost vodika u Cu – Ni legurama [1]	7
Slika 6.	Postupak savijanja cijevi od Cu – Ni legure [10]	8
Slika 7.	Zavarena konstrukcija izrađena od Cu – Ni legure [10]	10
Slika 8.	Spoj Cu – Ni cijevi izveden tvrdim lemljenjem [10]	11
Slika 9.	Utjecaj udjela željeza u Cu – Ni leguri na otpornost na udarne napade [12]	12
Slika 10.	Formiranje zaštitnog sloja u morskoj vodi [12]	13
Slika 11.	Uzorci 90/10 Cu – Ni legure izloženi morskoj atmosferi u razdoblju od jedne godine; (a) zapljuskivanje, (b) plima, (c) potpuna uronjenost te čelik uronjen u razdoblju od 2 godine (d) [14]	15
Slika 12.	Dubina korozijskog oštećenja ovisno u udjelu klorida za 90/10 Cu – Ni leguru pri brzini strujanja morske vode od 9 m/s [11]	16
Slika 13.	Dubina korozijskog oštećenja ovisno u udjelu klorida za 70/30 Cu – Ni leguru pri brzini strujanja morske vode od 9 m/s [11]	16
Slika 14.	Brzina korozije 90/10 Cu – Ni legure u različitim uvjetima i po određenim godinama izloženosti [15]	17
Slika 15.	Brzina korozije 70/30 Cu-Ni legure u različitim uvjetima i po određenim godinama izloženosti [15]	17
Slika 16.	Erozijska korozija 90/10 Cu – Ni legure [21]	19
Slika 17.	Selektivna korozija 70/30 Cu – Ni legure [21]	21
Slika 18.	Oštećenje izazvano galvanskom korozijom na cijevi od ugljičnog čelika izravno zavarenoj na cijev od 90/ Cu – Ni legure [12]	21
Slika 19.	Galvanski niz u morskoj vodi brzine protoka između 2,5 i 4 m/s, temperature 10 - 27 °C [19]	22
Slika 20.	Brzine korozije za 90/10 Cu-Ni leguru kao funkcija brzine protoka morske vode i udjela sulfida [16]	24
Slika 21.	Faktor hrapavosti za Cu – Ni legure i čelik [2]	26
Slika 22.	Usporedba obraštanja trupova broda izrađenih od 90/10 Cu – Ni legure te čelika [2]	28
Slika 23.	Uobičajeni raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [24]	30
Slika 24.	Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [24]	31
Slika 25.	Prikaz Tafelove ekstrapolacije [25]	33
Slika 26.	Određivanje polarizacijskog otpora prema F.Mansfeldu [25]	34
Slika 27.	Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pitingu [24]	36
Slika 28.	Ispitivanje kemijskog sastava uređajem Olympus XRF	38
Slika 29.	Uzorak pripremljen za elektrokemijsko ispitivanje	39
Slika 30.	Mikrostruktura 90/10 Cu – Ni legure	39
Slika 31.	Mikrostruktura 70/30 Cu – Ni legure	40
Slika 32.	Oprema za ispitivanje istosmjernom strujom	41
Slika 33.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 1	45
Slika 34.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 1	45
Slika 35.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 2	46
Slika 36.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 2	46
Slika 37.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 3	47
Slika 38.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 3	47
Slika 39.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 4	48
Slika 40.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 4	48
Slika 41.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 5	49

Slika 42.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 5	50
Slika 43.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 6	51
Slika 44.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 6	51
Slika 45.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 7	52
Slika 46.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 7	52
Slika 47.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 8	53
Slika 48.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 8	53
Slika 49.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 9	54
Slika 50.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 9	54
Slika 51.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 10	55
Slika 52.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 10	55
Slika 53.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 11	56
Slika 54.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 11	56
Slika 55.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 12	57
Slika 56.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 12	57
Slika 57.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 13	58
Slika 58.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 13	59
Slika 59.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 14	60
Slika 60.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 14	60
Slika 61.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 15	61
Slika 62.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 15	61
Slika 63.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 16	62
Slika 64.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 16	62
Slika 65.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 17	63
Slika 66.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 17	63
Slika 67.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 18	64
Slika 68.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 18	64
Slika 69.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 19	65
Slika 70.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 19	65
Slika 71.	Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 20	66
Slika 72.	Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 20	66
Slika 73.	Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 1-4	68
Slika 74.	Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 1-4	68
Slika 75.	Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 5-12	69
Slika 76.	Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 5-12	69
Slika 77.	Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 5-8	70
Slika 78.	Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 9-12	70
Slika 79.	Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 5-8	70
Slika 80.	Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 9-12	71
Slika 81.	Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 13-20	71
Slika 82.	Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 13-20	72
Slika 83.	Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 13-16	72
Slika 84.	Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 17-20	73
Slika 85.	Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 13-16	73
Slika 86.	Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 17-20	73
Slika 87.	Dijagrami cikličke polarizacije za 90-10 leguru, temperatura ispitivanja 20 °C	74
Slika 88.	Dijagrami cikličke polarizacije za 90-10 leguru, temperatura ispitivanja 60 °C	74
Slika 89.	Dijagrami cikličke polarizacije za 70-30 leguru, temperatura ispitivanja 20 °C	75
Slika 90.	Dijagrami cikličke polarizacije za 70-30 leguru, temperatura ispitivanja 60 °C	75
Slika 91.	Dijagrami cikličke polarizacije za 90-10 leguru, morska voda + H ₂ SO ₄ , temperatura ispitivanja 20 °C	75

Slika 92.	Dijagrami cikličke polarizacije za 90-10 leguru, morska voda + H_2SO_4 , temperatura ispitivanja 60 °C.....	76
Slika 93.	Dijagrami cikličke polarizacije za 70-30 leguru, morska voda + H_2SO_4 , temperatura ispitivanja 20 °C.....	76
Slika 94.	Dijagrami cikličke polarizacije za 70-30 leguru, morska voda + H_2SO_4 , temperatura ispitivanja 60 °C.....	77
Slika 95.	Uzorci 1 i 2 nakon cikličke polarizacije	77
Slika 96.	Uzorci 90/10 legure nakon cikličke polarizacije koji su bili uronjeni u morsku vodu 14 dana (desno), 7 dana (u sredini) i uzorak koji nije bio uronjen (lijevo)	78
Slika 97.	Površine uzoraka 14 (lijevo) i 16 nakon cikličke polarizacije	78

POPIS TABLICA

Tablica 1.	Fizikalna svojstva elementarnog bakra [6]	3
Tablica 2.	Fizikalna svojstva nikla [7]	4
Tablica 3.	Fizikalna svojstva Cu – Ni legura koje se oblikuju deformiranjem [3]	5
Tablica 4.	Fizikalna svojstva Cu – Ni legura koje se lijevaju [3]	5
Tablica 5.	Dodatni materijali za zavarivanje Cu – Ni legura različitim materijalima [2]	10
Tablica 6.	Uobičajene preporuke za minimalnu i maksimalnu brzinu strujanja kod legura bakar – nikal u sustavima s morskom vodom, m/s [18]	20
Tablica 7.	Kemijski sastav 90/10 Cu – Ni legure	38
Tablica 8.	Kemijski sastav 70/30 Cu – Ni legure	38
Tablica 9.	Površine uzoraka prije elektrokemijskih ispitivanja	42
Tablica 10.	Rezultati ispitivanja uzorka 1	45
Tablica 11.	Rezultati ispitivanja uzorka 2	46
Tablica 12.	Rezultati ispitivanja uzorka 3	47
Tablica 13.	Rezultati ispitivanja uzorka 4	48
Tablica 14.	Rezultati ispitivanja uzorka 5	49
Tablica 15.	Rezultati ispitivanja uzorka 6	51
Tablica 16.	Rezultati ispitivanja uzorka 7	52
Tablica 17.	Rezultati ispitivanja uzorka 8	53
Tablica 18.	Rezultati ispitivanja uzorka 9	54
Tablica 19.	Rezultati ispitivanja uzorka 10	55
Tablica 20.	Rezultati ispitivanja uzorka 11	56
Tablica 21.	Rezultati ispitivanja uzorka 12	57
Tablica 22.	Rezultati ispitivanja uzorka 13	58
Tablica 23.	Rezultati ispitivanja uzorka 14	60
Tablica 24.	Rezultati ispitivanja uzorka 15	61
Tablica 25.	Rezultati ispitivanja uzorka 16	62
Tablica 26.	Rezultati ispitivanja uzorka 17	63
Tablica 27.	Rezultati ispitivanja uzorka 18	64
Tablica 28.	Rezultati ispitivanja uzorka 19	65
Tablica 29.	Rezultati ispitivanja uzorka 20	66
Tablica 30.	Zbirni rezultati elektrokemijskih ispitivanja	67

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
Cu	-	bakar
Ni	-	nikal
FCC	-	plošno centrirana kubična kristalna rešetka
ϑ	$^{\circ}C$	temperatura
E	N/mm^2	modul elastičnosti
R_m	N/mm^2	vlačna čvrstoća
$R_{p0,2}$	N/mm^2	konvencionalna granica razvlačenja
REL	-	ručno elektrolučno zavarivanje
TIG	-	elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom
MIG	-	elektrolučno zavarivanje pod zaštitom inertnog plina
EPP	-	elektrolučno zavarivanje pod zaštitom praška
ZKE	-	zasićena kalomel elektroda
E_{ok}	mV	potencijal otvorenog strujnog kruga
E_{kor}	mV	korozijski potencijal
η	mV	prenapon
j	$\mu a/cm^2$	gustoća struje
E_{pit}	mV	piting potencijal
E_{zpit}	mV	potencijal repasivacije
v_{kor}	mm/god	brzina korozije
R_p	Ω	polarizacijski otpor

SAŽETAK

Legure bakra s niklom predstavljaju važnu skupinu konstrukcijskih materijala visokih svojstava korozijske postojanosti. Stoga se primjenjuju za izradu različitih konstrukcija izloženih agresivnom okolišu, a to se prije svega odnosi na okoliš u kojem je prisutna morska voda. Iako ih odlikuje visoka otpornost na morsku vodu, koja se temelji na spontanom nastanku zaštitnog oksidnog filma bakrenih oksida, u određenim uvjetima može doći do pojave lokalnih oblika razaranja poput rupičaste korozije ili korozije u procjepu. U teorijskom dijelu opisane su podjela i svojstva legura bakra s niklom te je detaljno izučena njihova korozijska postojanost i mogući oblici oštećivanja u morskom okolišu. U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je laboratorijsko elektrokemijsko korozijsko ispitivanje Cu – Ni legura uronjenih u prirodnoj i onečišćenoj morskoj vodi prije ispitivanja. Uzorci su bili uronjeni 7 i 14 dana u morsku vodu, a određen broj uzoraka nije bio uronjen prije ispitivanja. Temperatura morske vode pri ispitivanju iznosila je 20 i 60 °C. Rezultati ispitivanja su analizirani te su izvedeni zaključci.

Ključne riječi: Cu – Ni legure, morska voda, korozija

SUMMARY

Copper – nickel alloys represent an important group of metal materials with high corrosion resistance properties. It is therefore used for the construction of various structures exposed to aggressive environment, which is primarily related to the environment in which the sea water is present. Although characterized by high seawater resistance, which is based on the spontaneous formation of a protective oxide film of copper oxide, under certain conditions, local forms of damage such as pitting corrosion or crevice corrosion may occur. The theoretical part describes the division and properties of copper - nickel alloys and their corrosion resistance and possible forms of damage in the marine environment have been studied in detail. In the experimental part, a laboratory electrochemical corrosion test of Cu - Ni alloys was carried out, samples were immersed in natural and contaminated seawater prior to testing. The samples were immersed for 7 and 14 days in seawater, but a number of samples were not immersed before the test. Temperature of the seawater during the test was 20 and 60 ° C. The test results were analyzed and conclusions were drawn.

Key words: Cu – Ni alloys, seawater, corrosion

1. Uvod

A.F. Cronstedt je 1751. prvi uspješno izolirao nikal. Međutim, Cu – Ni legure bile su u upotrebi puno prije toga, prije svega obradom ruda u kojima su se nalazili navedeni elementi. To se prije svega odnosi na antičke kovanice u kojima je udio nikla bio do 10 %. Danas Cu – Ni legure imaju široku primjenu zbog svojih specifičnih svojstava [1].

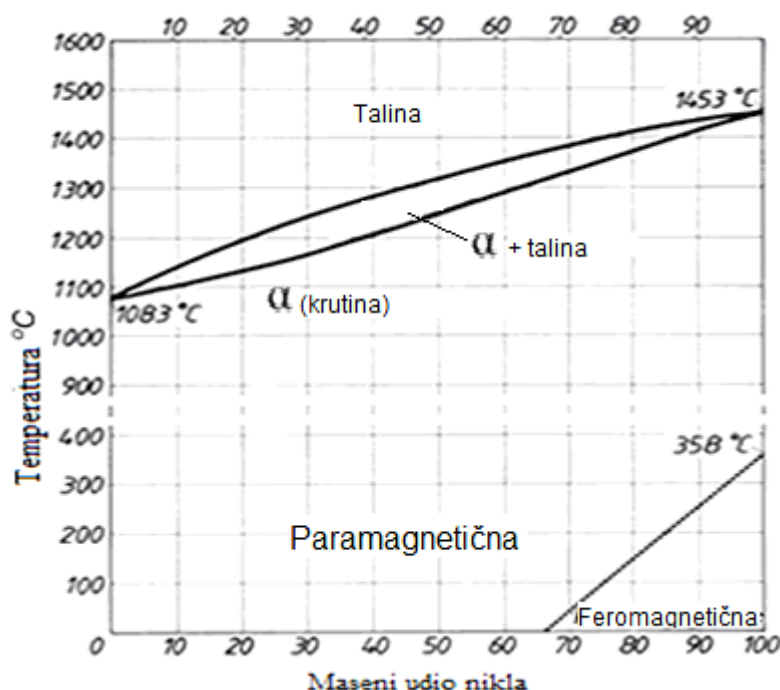
Bakar i nikal su susjedni elementi u periodnom sustavu elemenata, s atomskim brojevima 29 i 28 te atomskim masama 63,54 i 68,71. Cu – Ni legure su legure bakra (osnovni metal s najvećim udjelom) i nikla uz eventualni dodatak ostalih elemenata, gdje udio cinka mora biti manji od 1%. Uz navedeni cink, legure najčešće sadrže mangan, željezo te kositar kojima se poboljšavaju određena svojstva. Cu – Ni legure dijele se na legure koje se koriste za lijevanje te legure koje se oblikuju deformiranjem. Legure koje se koriste za lijevanje često sadrže niobij i silicij. Uloga mangana u ovim legurama je deoksidacija te odsumporavanje kojima se još više povećava otpornost na koroziju. Dodatkom željeza povećava se otpornost na erozijsku odnosno kavitacijsku koroziju. Najčešće legure koje se pojavljuju u praksi su legure koje sadrže 10 ili 30 % nikla. U morskoj vodi Cu – Ni legure imaju izvanrednu otpornost na koroziju te svojstva koja onemogućavaju obraštanje. Zbog toga su ove legure idealne za primjenu u kemijskoj industriji te brodogradnji pa se koriste u izgradnji brodskih trupova, postrojenja za desalinizaciju, izmjenjivača topline, cjevovoda za transport morske vode, naftnih platformi itd. Dodatak nikla bakru povećava njegovu čvrstoću te trajnost, a uz to povećava otpornost na koroziju, eroziju te kavitaciju u svim vodama koje se mogu susresti u prirodi kao što su morska voda, bočata voda te zagađena voda. Ove legure nadalje pokazuju izrazitu otpornost na napetosnu koroziju te korozijski umor [2].

Elementi koji nisu poželjni u Cu – Ni legurama su olovo, sumpor, ugljik, fosfor itd. Navedeni elementi, u količinama koje se mogu pronaći u komercijalnim legurama, ne utječu u velikoj mjeri na korozijsku postojanost, ali uvelike utječu na zavarljivost i oblikovljivost u toplom stanju. Stoga je potrebna stalna kontrola tih elemenata pri proizvodnji [2].

2. Cu – Ni legure

Legure su materijali koji se sastoje od dviju ili više komponenti. Osnovna komponenta je metal koji se legira sa drugim metalom ili nemetalom. Čisti metali mogu imati nedovoljno dobra svojstva pa se legiranjem ona poboljšavaju. To se prije svega odnosi na čvrstoću, tvrdoću, korozijsku postojanost, obradivost itd.

Cu – Ni legure tvore FCC (plošno centrirana kubična) rešetku. Cu – Ni legure su u potpunosti topljive u krutom i tekućem stanju. Stoga je dijagram stanja ovih legura veoma jednostavan. Gornja krivulja u dijagramu stanja označava donju granicu pri kojoj se legura tali te se naziva „likvidus“. Donja krivulja koja graniči s područjem koje označava kristalno stanje naziva se „solidus“. U području između ove dvije krivulje legura je dvofazna, odnosno postoji tekuća i kristalna komponenta. Ispod ravne linije u desnom donjem kutu, legura je feromagnetična (udio nikla je u tom području iznad 50 % stoga to ne možemo smatrati Cu – Ni legurom već Ni – Cu legurom), dok je iznad tog područja legura paramagnetična. Slikom 1 prikazan je dijagram stanja Cu – Ni legura [3].



Slika 1. Dijagram stanja Cu – Ni legura [3]

2.1. Bakar

Elementarni bakar je metal sjajne crvene do crvenkastosmeđe boje, plošno centrirane kubične kristalne rešetke. U čistom stanju relativno je mekan, ali je vrlo žilav i rastezljiv. Lako je obradiv i kovak pa se kuje, valja (u hladnom i toplom stanju) i izvlači u vrlo tanke žice. Može se meko i tvrdo lemiti te zavarivati. Nakon srebra najbolji je vodič topline i elektriciteta (električne struje). Visoka električna vodljivost i veća zastupljenost u Zemljinoj kori od srebra, čini ga idealnim za električne instalacije i elektroniku što mu je najvažnija komercijalna upotreba. Zbog svojih izuzetnih svojstava u metalurgiji ima veliku primjenu kao legirajući element. Slikom 2 prikazan je komad bakra kakav se ponekad može pronaći u prirodi [4].



Slika 2. Bakar kakav se ponekad može pronaći u prirodi [5]

Bakar je povijesno važan kao jedan od prvih obrađivanih metala te se ubraja u metale koji su čovjeku poznati još iz prapovijesnog vremena (bakreno doba). Tablicom 1 prikazana su osnovna fizikalna svojstva elementarnog bakra.

Tablica 1. Fizikalna svojstva elementarnog bakra [6]

Gustoća (kg/m ³)	Talište (°C)	Koeficijent toplinske vodljivosti (W/mK)
8960	1085	401

2.2. Nikal

Nikal je metal srebrnastobijele boje te blistavog sjaja. Plastičan je, žilav i teško taljiv metal. Deformiranjem se može oblikovati u tanke folije, cijevi i vrpce. Slabo je feromagnetičan u rasponu od sobne temperature do 340 °C. Otporan je na atmosfersku koroziju, u vodi ne korodira te je otporan na djelovanje halogenih elemenata i sumpora pri sobnoj temperaturi. Zagrijavanjem mu se reaktivnost povećava. Zbog izrazite otpornosti na koroziju, koristi se za galvansko prevlačenje drugih metala radi zaštite. Slikom 3 prikazan je nikal čistoće 99,9 % [7].



Slika 3. Nikal čistoće 99,9 % [7]

Tablicom 2 prikazana su određena fizikalna svojstva nikla.

Tablica 2. Fizikalna svojstva nikla [7]

Gustoća (kg/m ³)	Talište (°C)	Koeficijent toplinske vodljivosti (W/mK)
8908	1455	90,9

2.3. Fizikalna i mehanička svojstva Cu – Ni legura

Cu – Ni legure imaju iznimna mehanička svojstva čak i pri velikim opterećenjima te povišenim temperaturama, uz ranije navedenu postojanost u korozivnim medijima, posebice u morskoj atmosferi. Krom, berilij i aluminij također mogu poboljšati svojstva legura uz već navedene elemente (mangan, željezo, kositar, niobij te silicij). Nikal ima ključan utjecaj na boju Cu – Ni legura. Pri udjelu nikla od 15% legura postaje gotovo srebrnobijela. Tablicom 3 navedena su fizikalna svojstva pet najčešće korištenih Cu – Ni legura koje se oblikuju deformiranjem. Vidljiv je jako velik pad koeficijenta toplinske vodljivosti s porastom udjela nikla koji za čisti bakar iznosi 401 W/mK, dok je pri udjelu nikla od 30 % pao na samo 21 W/mK [3].

Tablica 3. Fizikalna svojstva Cu – Ni legura koje se oblikuju deformiranjem [3]

Oznaka (EN)	Raspon tališta (°C)	Električna vodljivost pri 20 °C (m/Ωmm ²)	Koeficijent toplinske vodljivosti pri 20 °C (W/mK)	Koeficijent toplinske dilatacije (od 25 do 300 °C) 10 ⁻⁶ /K	Modul elastičnosti, E (kN/mm ²)
CuNi9Sn2	1060 – 1130	6,4	48	17,6	140
CuNi10Fe1Mn3	1100 – 1145	5,3	46	17,0	130
CuNi25	1150 – 1210	3,1	29	15,5	145
CuNi30Mn1Fe3	1180 – 1240	2,7	29	16,0	150
CuNi30Fe2Mn2	1160 - 1240	2,0	21	15,0	140

Tablicom 4 prikazana su fizikalna svojstva dviju Cu – Ni legura koje se koriste za lijevanje.

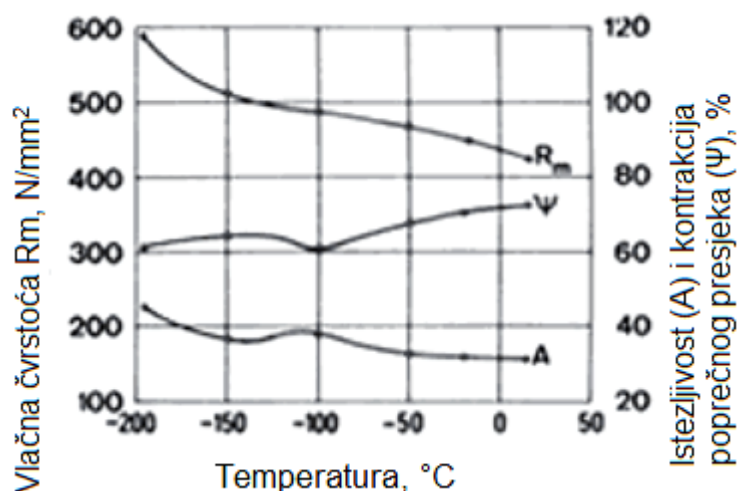
Tablica 4. Fizikalna svojstva Cu – Ni legura koje se lijevaju [3]

Oznaka (EN)	Raspon tališta (°C)	Električna vodljivost pri 20 °C (m/Ωmm ²)	Koeficijent toplinske vodljivosti pri 20 °C (W/mK)	Koeficijent toplinske dilatacije (od 25 do 300 °C) 10 ⁻⁶ /K	Modul elastičnosti, E (kN/mm ²)
CuNi10Fe1Mn1-C	1105-1140	5,5	59	17,0	123
CuNi30Fe1Mn1NbSi-C	1170 - 1240	2,5	29	16,0	145

Porastom udjela nikla kod Cu – Ni legura koje se oblikuju deformiranje povećavaju se vlačna čvrstoća (R_m), konvencionalna granica razvlačenja ($R_{p0,2}$) te tvrdoća. Dodatkom željeza do masenog udjela od 2 % također dolazi do izrazitog povećanja navedenih mehaničkih svojstava. Legiranje aluminijem i kromom dovodi do daljnjeg porasta prethodno navedenih veličina. S druge strane legiranjem ovim elementima opada istezljivost (A). Kod Cu – Ni legura koje se lijevaju do najvećeg porasta čvrstoće dolazi legiranjem berilijem [3].

2.3.1. Mehanička svojstva Cu – Ni legura pri niskim temperaturama

Kao i ostale legure bakra, Cu – Ni legure posjeduju odlična mehanička svojstva pri niskim temperaturama. S padom temperature dolazi do porasta vlačne čvrstoće, a istezljivost i kontrakcija poprečnog presjeka ne mijenjaju se u velikoj mjeri. Zbog toga ove legure nisu krhke pri niskim temperaturama te su pogodne za primjene u kojima vladaju iznimno niske temperature. Ovisnost navedenih veličina o temperaturi za leguru koja sadrži 20 % Ni prikazana je na slici 4 [3].



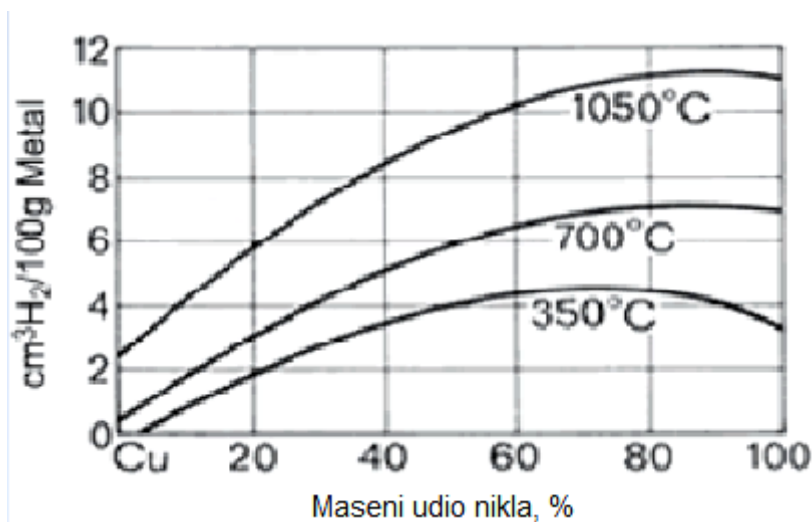
Slika 4. Ovisnost vlačne čvrstoće, istezljivosti i kontrakcije poprečnog presjeka o temperaturi za leguru koja sadrži 20 % Ni [3]

2.3.2. Mehanička svojstva Cu – Ni legura pri povišenim temperaturama

Pri povišenim temperaturama Cu – Ni legure također zadržavaju dobra mehanička svojstva. Određene legure nemaju osjetan pad čvrstoće sve do temperature od 350 °C. Također je izražena vrlo dobra otpornost Cu – Ni legura na puzanje [3].

2.4. Proizvodnja i obrada Cu – Ni legura

Porastom udjela nikla u Cu – Ni legurama raste i opasnost od absorbiranja plinova u materijal. To se prije svega odnosi na vodik. Najveća opasnost od apsorpcije prijeti kada je legura u tekućem stanju. Nakon što legura skrutne, apsorbirani plinovi stvaraju pore i pukotine zbog toga što ostanu zarobljeni unutar materijala. Slikom 5 prikazana je funkcija apsorpcije vodika u ovisnosti o masenom udjelu nikla i temperaturi materijala [3].



Slika 5. Topljivost vodika u Cu – Ni legurama [1]

Apsorpciju vodika je moguće izbjeći tako da se taljenje odvija u zaštitnoj atmosferi inertnih plinova ili oksidiranjem spojem bakra i mangana (V – CuMn30) ili litijem.

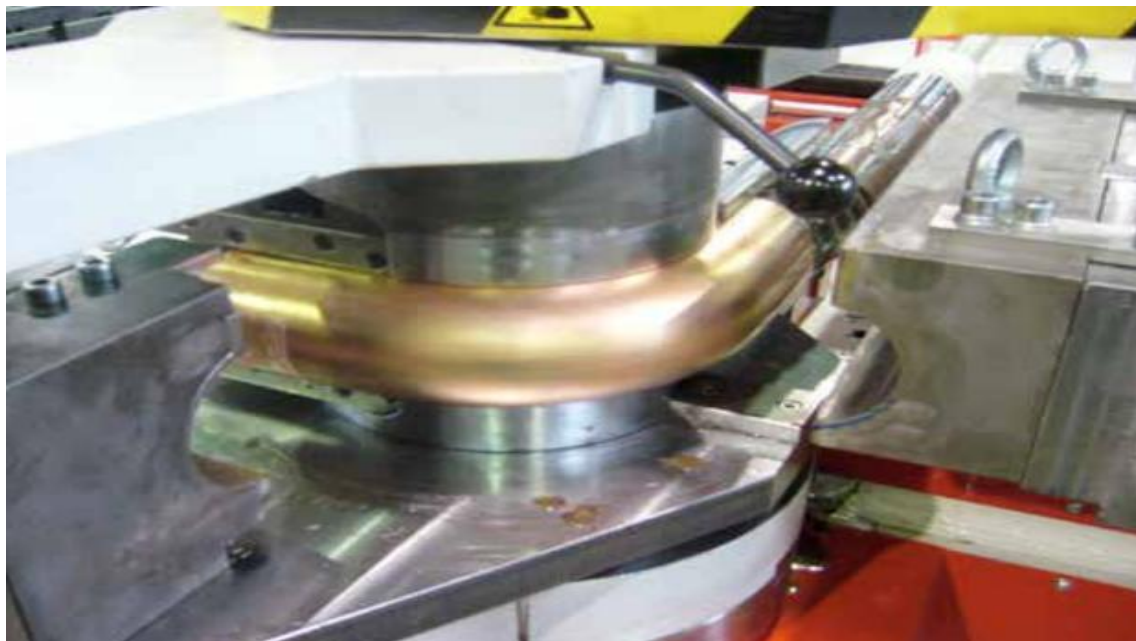
2.4.1. Lijevanje

Temperature lijevanja Cu – Ni legura su otprilike 100 – 200 °C iznad likvidus linije, ovisno o dimenzijama i masi odljevka. Pri konstruiranju kalupa potrebno je uzeti u obzir da skupljanje pri skrućivanju iznosi otprilike 2 %. Cu – Ni legure se mogu lijevati u pješčane kalupe, kokile te centrifugalnim lijevom [3].

2.4.2. Oblikovanje deformiranjem

Postupci toplog oblikovanja (valjanje, ekstrudiranje, kovanje itd.) provode se nakon predgrijavanja u atmosferi u kojoj nema sumpora. Udio mangana i željeza u Cu – Ni legurama nema veliki utjecaj na oblikovljivost u toplom stanju. S druge strane, dodatak određenih elemenata u malim količinama ima ključan utjecaj na oblikovljivost u toplom stanju. Temperature pri kojima se toplo oblikovanje odvija su između 850 i 1100 °C [8].

Hladno se oblikovanje provodi bez velikih priprema. Cu – Ni legura koja sadrži 20 % nikla može se u 95 % slučajeva hladno oblikovati u konačni oblik bez potrebe za rekristalizacijskim žarenjem. Manji udio nikla utječe na bolju hladnu oblikovljivost. Legura koja ima najpovoljnija svojstva za postupak izvlačenja sadrži između 15 i 20 % nikla. Cijevi se mogu savijati na radijus dvaput veći od promjera cijevi. Kod savijanja na manji radijus potrebno je korištenje prefabriciranih elemenata. Slikom 6. prikazana je cijev nakon završenog savijanja [2, 3, 10].



Slika 6. Postupak savijanja cijevi od Cu – Ni legure [10]

2.4.3. Toplinska obrada

Postupci toplinske obrade koji se primjenjuju na Cu – Ni legurama su žarenje za redukciju unutarnjih naprezanja te rekristalizacijsko žarenje. Temperature na kojima se provodi rekristalizacijsko žarenje su u rasponu od 620 do 900 °C, ovisno o stupnju deformacije te udjelu nikla i dodatnih elemenata. Rekristalizacijsko žarenje pri povišenim temperaturama provodi se u kraćem trajanju dok se ono pri nižim temperaturama provodi dulje vremena. Žarenje za redukciju unutarnjih naprezanja provodi se pri temperaturama od 280 do 500 °C. Toplinska se obrada mora provoditi u atmosferi u kojoj nema sumpora. Potrebno je odmastiti radne komade prije žarenja kako se radni komadi ne bi kontaminirali sumporom i ugljikom što negativno utječe na konačne rezultate [3].

2.4.4. Strojna obrada

Cu – Ni legure su zahtjevne za strojnu obradu. Zbog njihove visoke tvrdoće obradivost je loša. Pri strojnoj obradi dolazi do formiranja dugačkih odvojenih čestica, stoga je potrebno njihovo stalno odstranjivanje. To negativno utječe na kvalitetu dobivene površine. Legure koje imaju veći udio nikla puno se lakše obrađuju od legura koje imaju nizak udio nikla. Mangan i željezo ne utječu na obradivost, dok legure koje sadrže olovo imaju značajno bolju obradivost. Općenito se legure bakra dijele u 3 grupe po obradivosti, a Cu – Ni legure pripadaju grupi 3 (osrednja do loša obradivost). Pri obradi ovih legura poželjna je primjena osrednjih posmaka i brzina rezanja. Sredstva za hlađenje, ispiranje i podmazivanje ne smiju sadržavati sumpor jer on negativno utječe na postupke toplog oblikovanja, tj. kvalitetu dobivenih izradaka [9].

2.4.5. Prevlačenje

Budući da se Cu – Ni legure odlično nose s korozijom i obraštanjem, prevlačenje ovog materijala je nepotrebno osim u slučajevima gdje se to zahtjeva iz estetskih razloga ili u slučaju opasnosti od bimetalne korozije, a taj se rizik smanjuje izbjegavanjem izravnog kontakta dvaju metala. Prije prevlačenja zahtjeva se temeljita priprema pjeskarenjem te je potrebno korištenje manje granulacije čestica i manjeg pritiska u odnosu na pripremu čelika [10].

2.5. Postupci spajanja

Cu – Ni legure se mogu bez velikih problema zavarivati te tvrdo i meko lemiti. Adhezivno lijepljenje, koje se koristi za čisti bakar i mjed, nema veliku primjenu pri spajanju Cu – Ni legura. Uz navedene postupke još se koriste lijepljenje epoksidnom smolom te spajanje vijcima.

2.5.1. Zavarivanje

Postupci zavarivanja koji se koriste za spajanje Cu – Ni legura su ručno elektrolučno zavarivanje (REL), TIG te MIG postupci. Također je moguće EPP i plinsko zavarivanje. Plinsko se zavarivanje koristi samo u posebnim slučajevima. Predgrijavanje prije zavarivanja nije potrebno. Budući da nikal u velikoj mjeri smanjuje koeficijent toplinske vodljivosti, lako je postići potreban unos topline za zavarivanje. Moguće je zavarivanje i s određenim nesrodnim materijalima, ali je potrebna upotreba prikladnog dodatnog materijala. Pri postupcima zavarivanja gdje se koristi zaštitni plin (TIG i MIG), koristi se dodatni materijal

koji sadrži titan koji djeluje kao deoksidans. Tablicom 5 prikazani su preporučeni dodatni materijali za različite postupke zavarivanja Cu – Ni legura [2, 3].

Tablica 5. Dodatni materijali za zavarivanje Cu – Ni legura različitim materijalima [2]

Postupak	Zavarivanje iste legure	Zavarivanje legure i čelika
Plinsko zavarivanje	70/30 CuNi dodatni materijal	nije preporučljivo
MIG i TIG	70/30 CuNi dodatni materijal	65/35 NiCu za korijen 70/30 CuNi za popunu
REL	70/30 CuNi obložene elektrode	65/30 CuNi obložene elektrode
EPP	70/30 CuNi dodatni materijal s prikladnom žicom	65/30 CuNi dodatni materijal s prikladnom žicom

Nakon zavarivanja nije potrebna toplinska obrada. Potrebno je čišćenje površine od troske i otvrdnutih kapljica metala nastalih tijekom zavarivanja. Nakon završenog čišćenja provodi se vizualna kontrola zavara, a moguće je korištenje i penetrantske metode ispitivanja zavara. U rijetkim slučajevima, gdje je potrebna visoka kvaliteta zavara moguće je koristiti radiografsku metodu ispitivanja zavara. Slikom 7. prikazana je konstrukcija izrađena od Cu – Ni legure nakon provedenog postupka zavarivanja [10].



Slika 7. Zavarena konstrukcija izrađena od Cu – Ni legure [10]

2.5.2. Tvrd i meko lemljenje

Meko lemljenje Cu – Ni legura može se obaviti bez posebnih problema. Međutim, meko se lemljenje ne koristi često zbog toga što se Cu – Ni legure primjenjuju za gradnju konstrukcija

gdje je potrebna visoka čvrstoća spojeva, a to se ne može dobiti mekim lemljenjem. Također postoji problem bimetalne korozije koji je prisutan u agresivnom okolišu za koji su ove legure predviđene. Pri spajanju tvrdim lemljenjem preporučljiva je isključivo upotreba dodatnog materijala s visokim udjelom srebra kako bi se izbjegao rizik od pojave selektivne korozije. Dodatni materijal koji sadrži bakar, srebro i fosfor nije pogodan zato što postoji mogućnost interkristalne penetracije, a time se povećava krhkost spoja. Materijali koji su hladno deformirani u velikom stupnju, moraju se rekristalizacijsko žariti kako bi se izbjegla pretjerana penetracija i pucanje osnovnog metala u zoni spoja. Slikom 8. prikazan je spoj Cu – Ni cijevi tvrdo lemljen dodatnim materijalom s visokim udjelom srebra [2].



Slika 8. Spoj Cu – Ni cijevi izveden tvrdim lemljenjem [10]

2.5.3. Mehanički spojevi

Dijelovi konstrukcija izrađeni od Cu – Ni legura većinom se spajaju vijcima i zakovicama izrađenim od CuNi1Si legure. Ova legura ima visoku čvrstoću nakon provedenog precipitacijskog očvršćivanja [3].

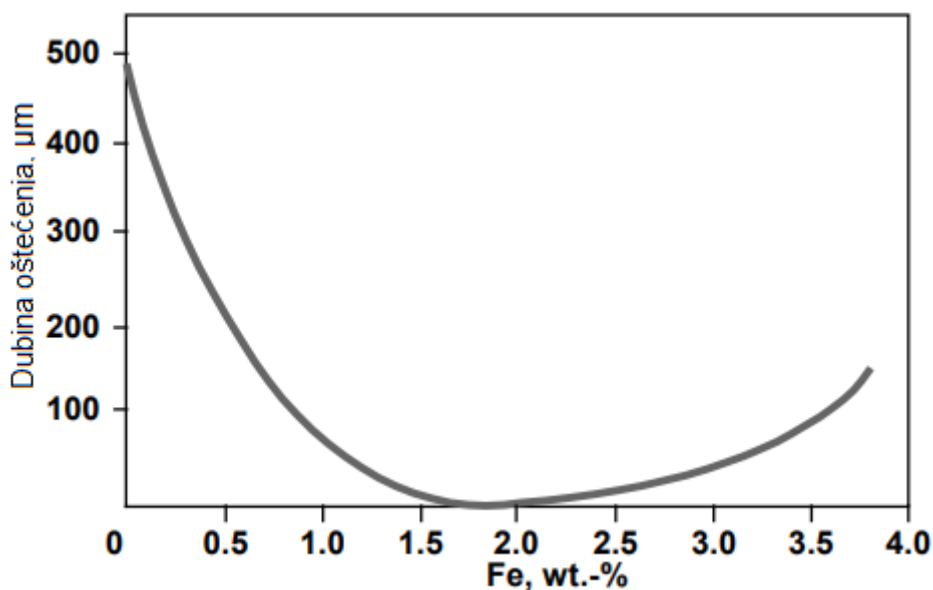
2.5.4. Obrada površine

Cu – Ni legure se mogu polirati mehanički te elektrokemijski. Otopina kojom se uklanjaju čvrsti oksidi, koji nastaju tijekom rekristalizacijskog žarenja ili oblikovanja u toplom stanju, sadrži 15 % sumporne kiseline uz dodatak otprilike 2 % NaNO_3 , HNO_3 ili $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Također je moguće koristiti klorovodičnu kiselinu s dodatkom bikromata. Okside na površinu legure moguće je izbjeći gašenjem s povišenih temperatura u vodi koja sadrži 2 % alkohola [3].

3. Korozijska postojanosti Cu – Ni legura

Zbog korozijske postojanosti i otpornosti na obraštanje Cu – Ni legure koriste se već dulje vrijeme u konstrukcijama koje su u kontaktu s morskom vodom i sličnim okolinama. Cu – Ni legure su otporne na vlagu, neoksidirajuće kiseline, lužnate i slane otopine, organske kiseline i plinove kao što su kisik, klor, vodikov klorid, vodikov fluorid, sumporov dioksid te ugljikov dioksid. Budući da su bakar i nikal potpuno topljivi jedan u drugom, njihove legure tvore homogenu strukturu. Legure koje sadrže 10 i 30% nikla imaju vrlo dobru korozijsku postojanost čak i u vrućoj morskoj vodi i pri velikim brzinama protoka. Tako su ove legure stabilne do umjerene brzine protoka od 6 m/s. Kako bi se izbjegla pojava korozije potrebno je održavati minimalnu brzinu protoka od 0,6 m/s [3].

Od ostalih elemenata koji se pojavljuju u Cu – Ni legurama, željezo ima ključnu ulogu zbog toga što osigurava dodatnu otpornost na udarne napade izazvane brzinom strujanja tvari. Slikom 9 prikazan je utjecaj udjela željeza na otpornosti 90/10 Cu – Ni legure na udarne napade u ispitivanju pri brzini strujanja od 3 m/s u trajanju od 30 dana. Vidljivo je da je optimalan raspon udjela željeza od 1,5 do 2,5 % [11].



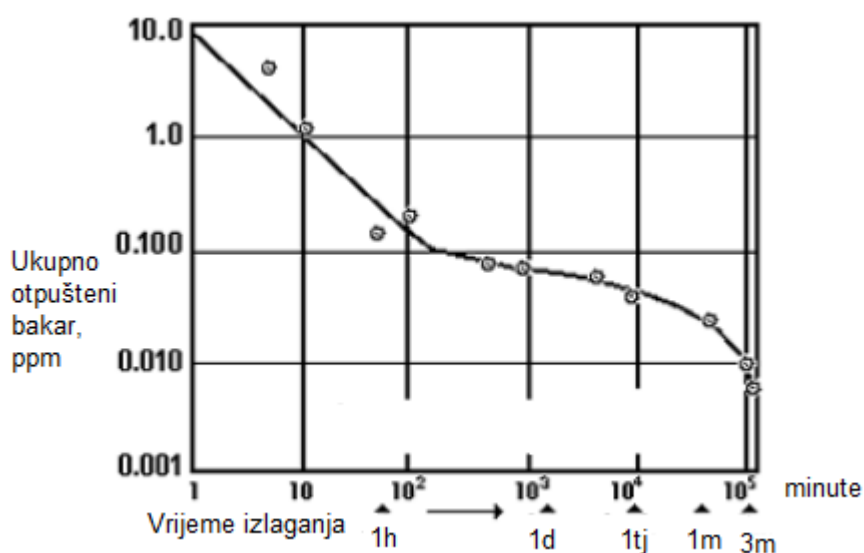
Slika 9. Utjecaj udjela željeza u Cu – Ni leguri na otpornost na udarne napade [12]

Mangan ima ulogu deoksidansa pri taljenju legure, ali ima značajno manju ulogu na korozijsku postojanost od željeza. Ipak pri nižim udjelima željeza, veći udio mangana utječe na smanjenje gubitka materijala uslijed korozije. Kao što je već navedeno, nečistoće u leguri ne utječu na korozijsku postojanost, ali utječu na oblikovljivost u toplom stanju i zavarljivost.

3.1. Formiranje zaštitnog filma

Korozijska postojanost Cu – Ni legura u morskom okolišu temelji se na zaštitnom oksidnom sloju na površini legure. Zaštitni sloj nastaje prirodno i u kratkom vremenskom razdoblju nakon izlaganja moru. U čistoj morskoj vodi zaštitni se sloj sastoji uglavnom od bakrenih oksida (Cu_2O), a prisutnost nikla i željeza poboljšava već dobra zaštitna svojstva. Također je česta i prisutnost CuO u zaštitnom sloju. Boja sloja može biti smeđa, zelenosmeđa ili crnosmeđa [11].

Brzina nastajanja zaštitnog filma Cu – Ni legura ispitivana je tako što je mjerena količina ispuštenih iona u vodi kondenzatora u razdoblju od 3 mjeseca. Nakon 3 mjeseca utvrđeno je da nema više ispuštanja iona te da zaštitni sloj u potpunosti štiti osnovni metal. Zamijećeno je da se zaštitni sloj formira u kraćem vremenskom razdoblju pri višim temperaturama morske vode. Slikom 10 prikazan je dijagram ovisnosti otpuštenih bakrenih iona u vodi o vremenu nakon započete eksploatacije kondenzatora [13].



Slika 10. Formiranje zaštitnog sloja u morskoj vodi [12]

Sastav i zaštitna svojstva filma ovise o kemijskom sastavu legure i stanju morske vode tijekom početka eksploatacije. U zagađenoj morskoj vodi, prisustvo sulfida može omesti proces formiranja zaštitnog filma, čime nastaje crni film koji se sastoji od Cu_2O i sulfida. Takav film nema zaštitna svojstva, a također nije ni prionjiv na površinu kao film koji nastaje u čistoj vodi. Međutim, ukoliko na površini legure postoji zaštitni film zadovoljavajućih svojstava, povremena izloženost zagađenoj vodi neće dovesti do znatnih oštećenja [11].

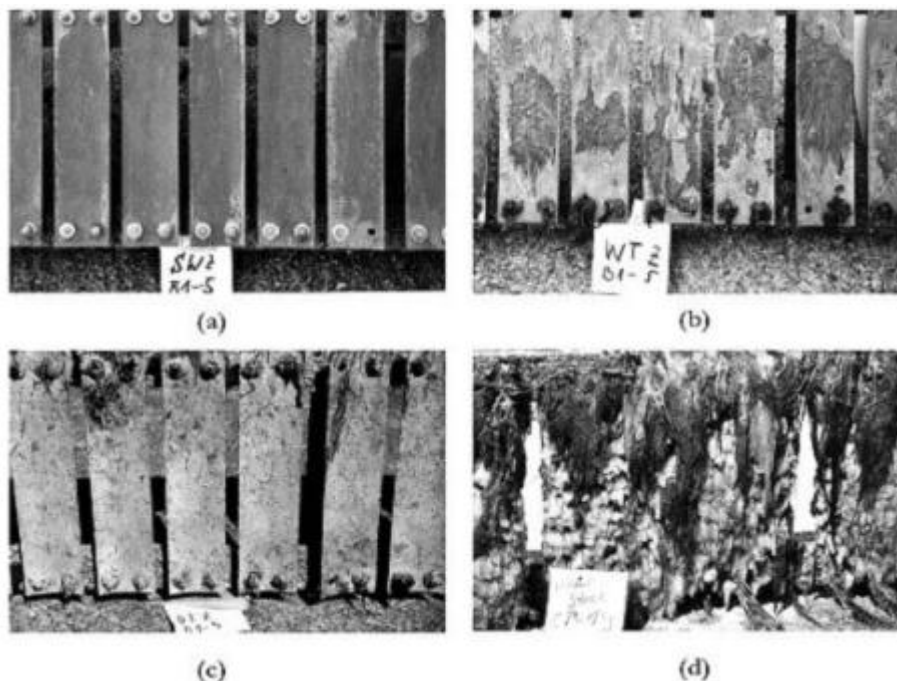
Kako bi se osiguralo pravilno formiranje zaštitnog sloja i tako izbjeglo njegovo prerano razaranje, potrebno je poduzeti slijedeće korake prije vodene probe te puštanja u rad [12]:

- Sustave je potrebno očistiti od prljavštine, masti i sitnih čestica. Također je potrebno pomoću filtera ili cijedila onemogućiti ulazak krutih čestica za vrijeme formiranja sloja.
- Za vodenu probu preporučljivo je koristiti čistu morsku vodu. Ukoliko je u sustavu bila onečišćena morska voda, sustav je potrebno isprati čistom morskom ili slatkim vodom. Ako se očekuju ciklusi stagnacije tekućine, preporučljivo je ugraditi sustav za isušivanje površine materijala.
- Sustav je potrebno izlagati čistoj morskoj vodi do 3 mjeseca kako bi se formirao prirodni zaštitni sloj.
- U sustavima s kontinuiranim protokom radne tvari, kao što su rashladni sustavi, sustav se može odmah pustiti u normalni rad. Kod sustava s morskom vodom i vodom koja sadrži visok udio raspršenih krutih čestica, potrebno je održavati protok veći od 0,5 – 1 m/s kako bi se spriječio nastanak naslaga.
- Puštanje u rad sustava s isprekidanim protokom, kao što su vatrogasni sistemi, mora biti provedeno s morskom vodom bez krutih čestica, npr. voda na otvorenom moru. Nakon 4 do 5 dana morsku vodu treba zamijeniti morskom vodom obogaćenom kisikom.

3.1.1. Obraštanje

Kao što je već ranije navedeno, Cu – Ni legure posjeduju svojstva koja onemogućavaju obraštanje površine materijala. To se očituje u dva aspekta. S jedne strane dolazi do otpuštanja bakrenih iona koji štetno djeluju na mnoge morske organizme. Na taj način, čak i ako se organizmi prihvate na površinu materijala, dolazi do odumiranja tih organizama i konačnog skidanja s površine nakon određenog vremena. S druge strane, pasivni film koji se nalazi na površini te se sastoji od nekoliko različitih slojeva, onemogućava prihvatanje organizama na površinu. Gornji slojevi zaštitnog filma imaju poroznu strukturu te su slabo prionjivi na donje slojeve. Ukoliko i dođe do pojave obraštanja pri nižim brzinama strujanja, zbog slabe prionjivosti gornjih slojeva, pri povećanju brzine strujanja dolazi do laganog skidanja mikroorganizama s površine materijala zajedno s gornjim slojevima. Slikom 11 prikazan je izgled površine Cu – Ni ploča izloženih morskoj atmosferi u razdoblju od jedne godine. Uzorci su bili izloženi zapljuskivanju, plimi te je jedan uzorak bio u potpunosti

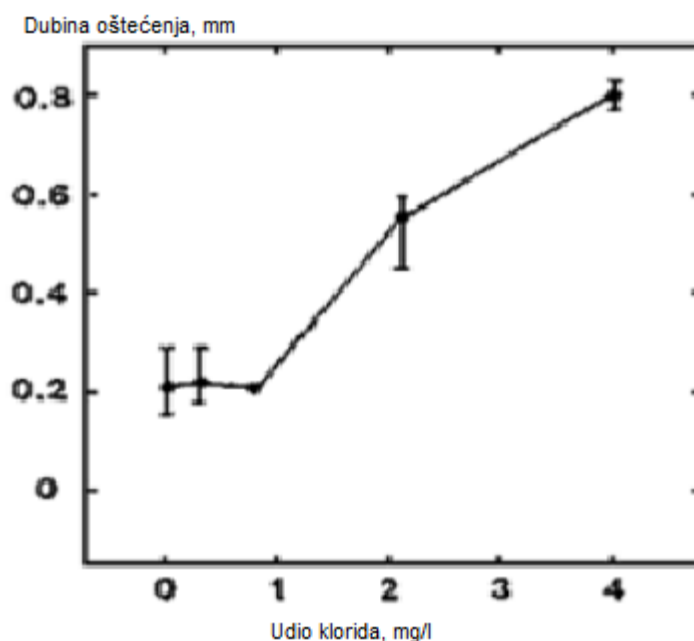
uronjen u morsku vodu. Za usporedbu je prikazana i čelična ploča koja je bila uronjena 2 godine u morsku vodu. Kod Cu – Ni legure pri zapljuskivanju nije došlo do obraštanja dok je pri izloženosti plimi i potpunoj uronjenosti došlo do mjestimičnog manjeg obraštanja. Kod čelika je nakon 2 godine došlo do potpuno obraštanja površine [12].



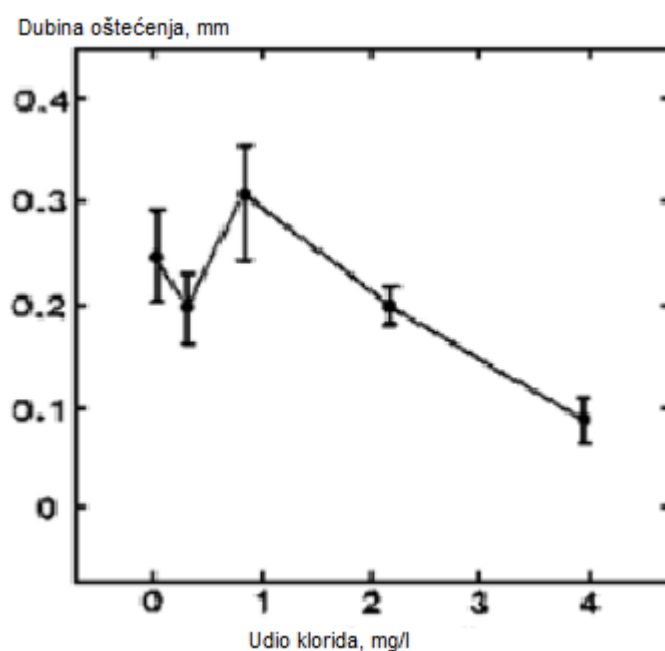
Slika 11. Uzorci 90/10 Cu – Ni legure izloženi morskoj atmosferi u razdoblju od jedne godine; (a) zapljuskivanje, (b) plima, (c) potpuna uronjenost te čelik uronjen u razdoblju od 2 godine (d) [14]

3.1.2. Kloriranje morske vode

Kloriranje morske vode je najčešća metoda kojom se obraštanje drži u određenim granicama. Dokazano je da prisustvo klora u koncentraciji od otprilike 0,25 ppm može biti 100 % efikasno protiv pojave obraštanja. S druge strane prevelik udio klora u mediju može negativno utjecati na Cu – Ni legure te dovesti do njihova oštećenja. Dokazano je da pri velikim brzinama medija kod 90/10 Cu – Ni legura može doći do porasta brzine razaranja rupičastom korozijom. S druge strane, kod 70/30 legura dolazi do smanjenja brzine korozije. Potrebno je naglasiti da je ispitivanje provedeno pri brzini od 9 m/s koje se inače ne susreću u praksi te nisu preporučljive pri korištenju Cu – Ni legura. Slikama 12 i 13 prikazana je ovisnost dubine korozijskog razaranja o udjelu klorida u mediju [11, 12].



Slika 12. Dubina korozijskog oštećenja ovisno u udjelu klorida za 90/10 Cu – Ni leguru pri brzini strujanja morske vode od 9 m/s [11]

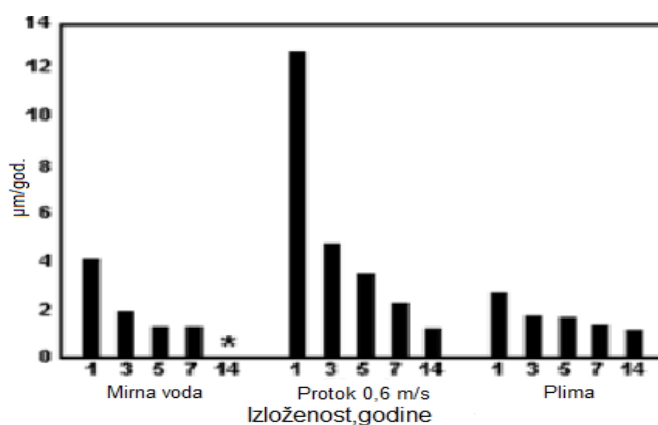


Slika 13. Dubina korozijskog oštećenja ovisno u udjelu klorida za 70/30 Cu – Ni leguru pri brzini strujanja morske vode od 9 m/s [11]

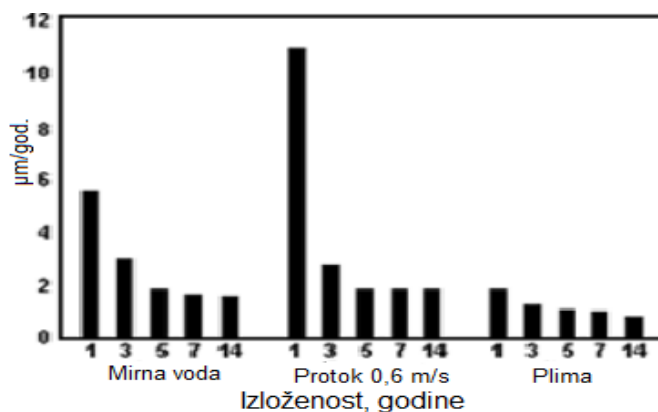
3.2. Opća korozija

Brzina opće korozije 90/10 i 70/30 Cu – Ni legura iznimno je niska i iznosi između 0,0025 i 0,025 mm/god. Za većinu primjena ove su brzine dovoljno male kako bi konstrukcija bez problema odradila očekivani vijek trajanja. Istraživanjima koja su trajala 14 godina, dokazano

je da je brzina opće korozije najveća u početku izlaganja mediju, dok nakon toga brzina korozije kontinuirano opada. Istraživanje je provedeno u mirnoj morskoj vodi, pri protoku od 0,6 m/s te pri izloženosti materijala plimama. Pokazalo se da je brzina korozije najveća pri izloženosti površine strujanju morske vode. Nakon određenog vremena, brzine korozije su za sva tri uvjeta postale podjednake. Istraživanje je provedeno na 90/10 i 70/30 Cu – Ni legurama. Slikama 14 i 15 prikazane su brzine korozije za obje legure po određenim godinama istraživanja. Vidljivo je da 70/30 Cu – Ni legura ima malo bolju otpornost na opću koroziju od 90/10 legure [15].



Slika 14. Brzina korozije 90/10 Cu – Ni legure u različitim uvjetima i po određenim godinama izloženosti [15]



Slika 15. Brzina korozije 70/30 Cu-Ni legure u različitim uvjetima i po određenim godinama izloženosti [15]

3.3. Rupičasta i korozija u procjepu

Cu – Ni legure kao i nehrđajući čelici imaju visoku otpornost na opću koroziju, ali su osjetljivi na lokalne oblike korozije u određenim uvjetima. To se prije svega odnosi na rupičastu i koroziju u procjepu. U medijima u kojima ima klorida moguća je pojava rupičaste korozije. Pri obraštanju površine materijala stvaraju se mjesta koja su pogodna za razvoj

korozije u procjepu. Budući da su ove legure otporne na obraštanje, manja je vjerojatnost za pojavu korozije u procjepu kod Cu- Ni legura nego kod nehrđajućih čelika. Dostupno je malo podataka o razaranju Cu – Ni legura korozijom u procjepu pa su potrebna dodatna istraživanja u tom području [11, 12, 20].

Rupičasta korozija Cu –Ni legura očituje se u plitkim i širokim oštećenjima površine. Potkopavanje, koje je prisutno kod nehrđajućih čelika, nije zamijećeno kod ovih legura. Brzina rupičaste korozije je veoma mala te iznosi manje od 0,127 mm/god [11, 16].

3.4. Napetosna korozija

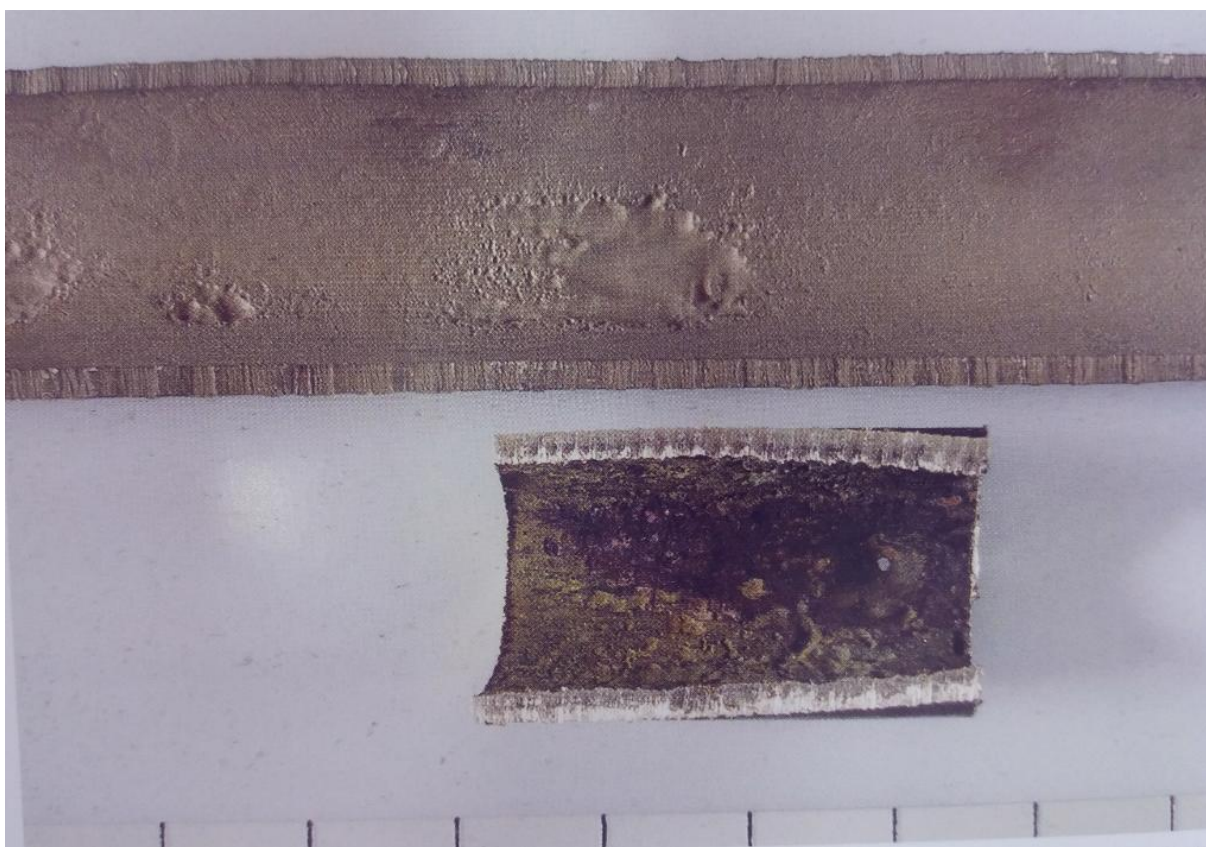
90/10 i 70/30 Cu – Ni legure uz dodatak željeza su otporne na napetosnu koroziju u okolinama koje sadrže kloride, sulfide te amonijak. Stoga nije potrebno žarenje za redukciju zaostalih naprezanja na zavarenim i hladno deformiranim konstrukcijama.

3.5. Erozijska korozija

Zaštitni površinski sloj koji nastaje na bakrenim legurama postojan je na protok do kritične vrijednosti smičnog naprezanja kod kojeg dolazi do oštećenja sloja, što nadalje dovodi do povećanih brzina korozije. Kritično smično naprezanje različito je za različite legure i određuje se u prevladavajućim hidrodinamičkim uvjetima. Te su vrijednosti za cijevi dobro istražene te postoje razni standardi koji određuju maksimalnu brzinu protoka za različite promjere. Za dijelove koji imaju drugačiju geometriju i hidrodinamiku od cijevi, uvjeti pri kojima dolazi do kritičnog smičnog naprezanja nisu tako dobro istraženi. Na primjer, uobičajena maksimalna brzina protoka kroz cijev od 90/10 Cu – Ni kod 100 mm ili većeg promjera je 3,5 m/s, ali za brodski trup od Cu – Ni legure brzine od 12 do 19 m/s nisu uzrokovale erozijsku koroziju. Povremene veće brzine u cijevima također se mogu tolerirati. Na primjer, bakrene se legure uspješno primjenjuju u sustavima za gašenje požara u kojima su brzine protoka oko 10 m/s. Razlog zbog kojeg ne dolazi do pretjerane korozije je taj što je sustav u upotrebi samo jedan sat tjedno ili slično pa se površinski sloj ponovno stabilizira između dva radna intervala. Na višim brzinama, do 40 m/s, većina legura bakra ima brzinu korozije od 1 do 2 mm/god. Pri ovakvim brzinama snažna erozijska korozija pojavljuje se na svim materijalima. Prema tome, dijelovi koji povećavaju turbulenciju kao npr. mjesta pregiba s manjim promjerom, reduksijski (prigušni) ventili i lokalne zapreke koje mogu povećati brzinu strujanja i do 5 puta u odnosu na nominalnu, trebaju se kod bakrenih legura izbjegavati. Minimalne brzine strujanja od oko 1 m/s često su uključene u izvedbu cijevi kako

bi se spriječilo taloženje čestica koje smanjuju prijenos topline i uz prisutnost sulfat reducirajućih bakterija dovode do sulfidne korozije.

Slikom 16 prikazan je slučaj erozijske korozije u izmjenjivaču topline uslijed taloženja morskih organizama (školjki) na stijenkama cijevi izmjenjivača. Cijevi su izrađene od 90/10 Cu – Ni legure. Do oštećenja je došlo u manje od godinu dana od puštanja izmjenjivača u pogon. Prisutnost školjki izazvala je velika lokalna povećanja brzine strujanja te je na tim mjestima došlo do erozijske korozije. Kako bi se spriječilo taloženje školjki potrebno je modificirati usisni sustav ugradnjom filtera koji bi izdvajao strane čestice prije ulaska u sistem [21].



Slika 16. Erozijska korozija 90/10 Cu – Ni legure [21]

Tablicom 6 prikazane su preporučljive vrijednosti minimalne i maksimalne brzine strujanja kod Cu – Ni legura u sustavima s morskom vodom [17].

Tablica 6. Uobičajene preporuke za minimalnu i maksimalnu brzinu strujanja kod legura bakar – nikal u sustavima s morskom vodom, m/s [18]

Minimalna brzina strujanja	Bilo koja cijev, bio koja legura – 0,9 m/s	
Maksimalna brzina strujanja	90/10 Cu – Ni	70/30 Cu – Ni
Kondenzatori i izmjenjivači topline		
Jednoprotočni	2,4	3,0
Dvoprotočni	2,0	2,6
Cjevovod		
≤ 76 mm unutarnji promjer, duži polumjer savinutosti ^a	2,5	2,8
77 do 99 unutarnji promjer, duži polumjer savinutosti ^a	3,2	3,5
> 100 unutarnji promjer, duži polumjer savinutosti ^a	3,5	4,0
Kraći cijevni luk	2,0	2,5

^a Duži polumjer savinutosti ≥ 1,5 x vanjski promjer

3.6. Selektivna korozija

Kod 70/30 Cu – Ni legura, pri temperaturama višim od 100 °C može doći do pojave selektivne korozije, dok je kod 90/10 Cu – Ni legura gubitak nikla vrlo rijedak. Kombinacijom malih brzina strujanja, naslaga, visokih temperatura i prijenosa topline kod kondenzatora potiče se pojava koja uzrokuje termogalvanski učinak oštećenja na mjestima pregrijavanja (engl. *hot – spot attack*). Rješenje je češće uklanjanje naslaga koje mogu uzrokovati ovu pojavu, i/ili povećati brzinu strujanja kako bi se smanjilo taloženje. Slična pojava može nastati pri niskim temperaturama uz prisutnost amonijaka, a u tom slučaju pomaže doziranje željeznog sulfata [11].

Slikom 17 prikazana je selektivna korozija 70/30 Cu –Ni legure u napojnom sustavu kotla za zagrijavanje vode. Došlo je do razlistavanja vanjske stijenke cijevi, a smanjenje debljine stijenke je iznosilo 15 %. Do oštećenja je došlo nakon eksploatacije u trajanju od 7 godina. Oštećenje je nastalo uslijed cikličke oksidacije i redukcije oksida. Tijekom prve dvije godine eksploatacije dolazilo je do učestalih prekida rada sustava te je zrak ulazio u sustav i izazivao

oksidaciju površine. Uključivanjem sustava u normalni rad dolazilo je do pretvorbe oksida u elementarni bakar te do pojave selektivne korozije [21].



Slika 17. Selektivna korozija 70/30 Cu – Ni legure [21]

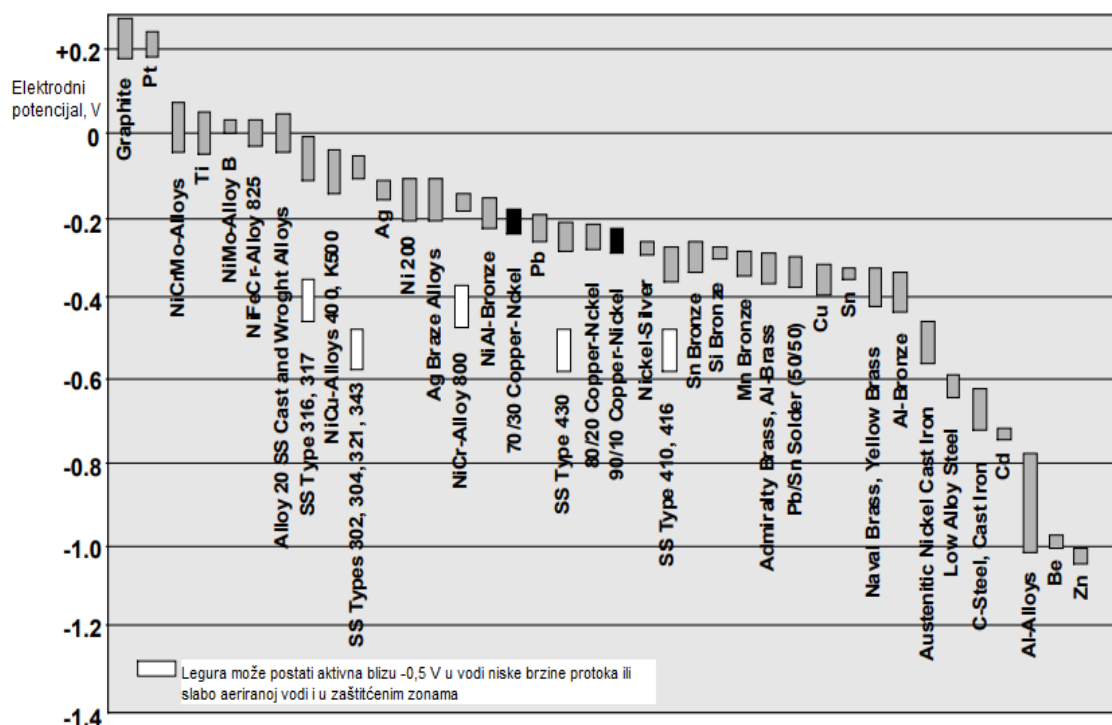
3.7. Galvanska korozija

Izbjegavanje pojave galvanske korozije jedan je od osnovnih principa pri projektiranju konstrukcija. Slikom 18 prikazano je oštećenje izazvano galvanskom korozijom pri izravnom spajanju zavarivanjem ugljičnog čelika i 90/10 Cu – Ni legure.



Slika 18. Oštećenje izazvano galvanskom korozijom na cijevi od ugljičnog čelika izravno zavarenoj na cijev od 90/10 Cu – Ni legure [12]

Nehrđajući čelici imaju velike varijacije u vrijednosti elektrodnog potencijala ovisno o udjelu klora i kisika u radnom mediju, temperaturi te prisutnosti biofilma. Primjerice u morskoj vodi koja sadrži 0,5 – 1 ppm slobodnog klorida imaju potencijal do + 800 mV dok u deaeriranoj morskoj vodi elektrodni potencijal iznosi – 400 mV. S druge strane 90/10 Cu – Ni legure imaju vrlo male varijacije vrijednosti elektrodnog potencijala. Istraživanja su pokazala da je elektrodni potencijal 90/10 Cu – Ni legure u rasponu vrijednosti od 0 do -300 mV. Ispitivanja su provedena u prirodno aeriranoj morskoj vodi temperature 10 i 40 °C, morskoj vodi protoka 3 do 15 m/s istih temperatura te u morskoj vodi koja sadrži 0,5 ppm slobodnog klora pri temperaturi 15 °C. Cu – Ni legure imaju puno veću korozijsku postojanost u kloriranoj vodi. Slikom 19 prikazan je galvanski niz različitih legura u protočnoj morskoj vodi. Cu – Ni legure se nalaze u sredini niza. Plemenitije su od aluminijskih legura, ugljičnih te galvaniziranih čelika, a manje su plemenite od nehrđajućih čelika i titanovih legura [12].

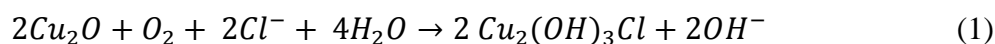


Slika 19. Galvanski niz u morskoj vodi brzine protoka između 2,5 i 4 m/s, temperature 10 - 27 °C [19]

3.8. Utjecaj klorida i sadržaja kisika u morskoj vodi na korozijsku postojanost Cu – Ni legura

Primarni uzrok korozije Cu – Ni legura u morskoj vodi je disocirani kisik i kloridi. Nakon što dođe do nastanka zaštitnog sloja sastavljenog od Cu_2O , dolazi do daljnjih kemijskih reakcija

ovog spoja s kisikom i kloridima. U nezagađenoj deaeriranoj vodi, brzina korozije je iznimno niska zbog toga što je katodna reakcija ograničena na redukciju disociranog kisika koji se u mediju nalazi u tragovima. U deaeriranoj morskoj vodi, korozijski potencijal je uvijek iznad $-0,3$ V SCE, a time je i brzina korozija Cu – Ni legure niska. 70/30 Cu – Ni legura ima bolju korozijsku postojanost u morskoj vodi u odnosu na 90/10 leguru, ukoliko je koncentracija kisika održavana oko ili ispod vrijednosti zasićenja od 6,60 mg/l. Pri povišenoj koncentraciji kisika od 26,3 mg/l nema primjetne razlike u brzini korozije legura s višim i nižim udjelom nikla. Na mjestima na kojima zaštitni sloj Cu – Ni legura ima loša zaštitna svojstva dolazi do reakcije Cu_2O s kisikom i kloridima. Time se stvara slabo prionjiv i porozan plavozeleni sloj bakrovog klorida. To su mjesta na kojima dolazi do inicijacije rupičaste korozije. Kemijska jednadžba reakcije je prikazana ispod [20, 22].

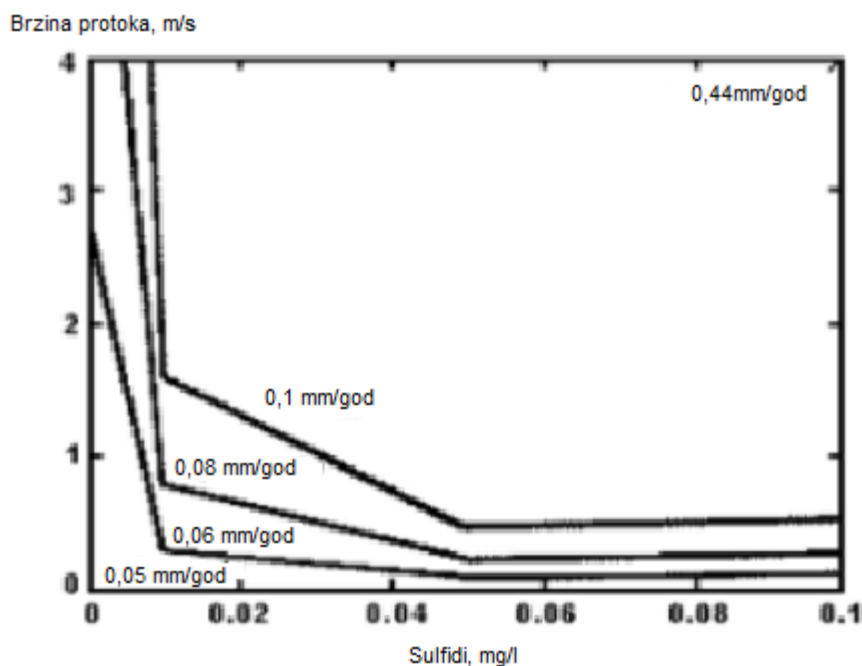


3.9. Utjecaj temperature na korozijsku postojanost Cu – Ni legura

Temperatura medija u velikoj mjeri utječe na korozijsku postojanost Cu – Ni legura. Primjerice u 3 % - tnoj vodenoj otopini NaCl povećanjem temperature otopine za 20 °C doći će do dvostrukog povećanja brzine korozije. To se odnosi na temperaturni raspon od 0 do 75 °C. Tako na povišenim temperaturama aeriranog medija dolazi do bržeg formiranja zaštitnog sloja. Čak i pri povišenim temperaturama medija potrebno je 60 dana za formiranje prikladnog zaštitnog sloja koji pruža dugotrajnu zaštitu [20].

3.10. Utjecaj sulfida na korozijsku postojanost Cu – Ni legura

Sulfidi su prisutni u zagađenoj vodi kao posljedica ispuštanja industrijske otpadne vode iz raznih postrojenja ili se razvijaju kada su povoljni uvjeti za život sumpor reducirajućih bakterija (SRB). Također mogu nastati u mirujućim vodama raspadom organskih tvari. Sulfidi na površini Cu – Ni legura tvore crni sloj koji je slabije prionjiv i nema zaštitna svojstva kao normalni zaštitni film. U određenim uvjetima, može doći do ubrzanе opće korozije ili rupičaste korozije izazvane prisustvom sulfida. U medijima u kojima nema kisika, sulfidni sloj može imati zadovoljavajuća zaštitna svojstva. Međutim, sulfidi postaju opasni ukoliko je u morskoj vodi prisutan disocirani kisik ili u slučaju kada je legura izložena mediju u kojem nema kisika, a zatim je izložena čistoj aeriranoj vodi. Ubrzana korozija uz prisustvo sulfida je uzrokovana stvaranjem Cu_2S , koji omogućuje brzi transport iona i elektrona kroz taj sloj za razliku od Cu_2O gdje to nije slučaj. Slikom 20 prikazan je utjecaj udjela sulfida u aeriranoj morskoj vodi i brzine protoka na brzinu razaranja materijala [11].



Slika 20. Brzine korozijske za 90/10 Cu-Ni leguru kao funkcija brzine protoka morske vode i udjela sulfida [16]

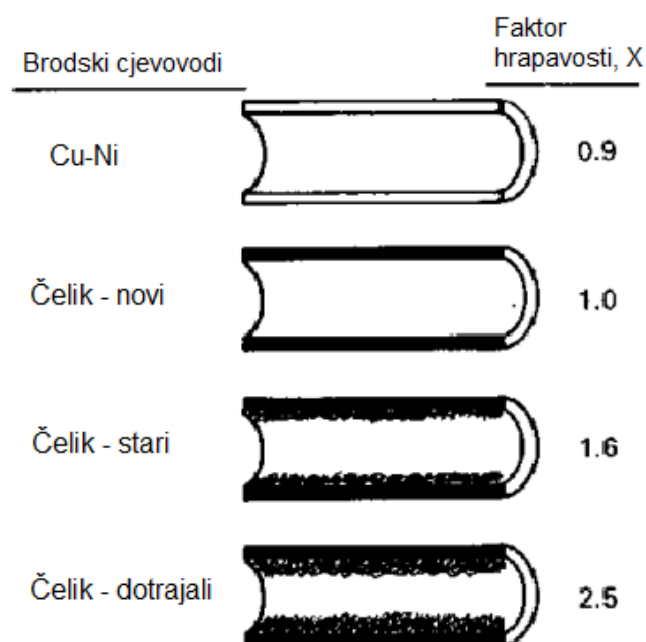
Postoje mnoge teorije o vezi korozijskog djelovanja sulfida i zaštitnog sloja na površini Cu – Ni legura. Jedno od objašnjenja je da sulfidni film ima veći elektrodni potencijal od normalnog zaštitnog filma te zbog toga dolazi do njegovog trošenja uslijed galvanske korozijske. Budući da je sulfidni sloj slabo prionjiv na površinu legure, lako se odvaja od površine i time je površina osnovnog metala izložena korozivnom mediju u kojem dolazi do velikog porasta brzine korozijske. Ukoliko se zagađena voda zamjeni čistom, aeriranom vodom, doći će do obnavljanja prirodnog zaštitnog sloja. Ovakve su situacije česte kod brodova koji uplovljavaju u luke gdje je voda iznimno zagađena, a nakon određenog vremena isplovljavaju na pučinu gdje je voda čista i tada dolazi do obnavljanja oštećenog zaštitnog sloja. Najbitnije je da je početni zaštitni film prikladno formiran te će se on nakon izlaganja sulfidima lagano regenerirati. U situacijama u kojima nije moguće korištenje čiste morske vode, dodatkom željezovog sulfata moguće je potaknuti stvaranje zaštitnog filma. Općenito, Cu – Ni legure nisu preporučljive za primjene u kojima je česta dugotrajna prisutnost sulfida ili veoma česta izloženost sulfidima.

4. Primjena Cu – Ni legura

Kao što je već ranije navedeno, Cu – Ni legure su nezamjenjive pri izgradnji određenih konstrukcija. U ovom će se poglavlju detaljnije obraditi pojedine primjene Cu – Ni legura. To su cjevovodi za morsku vodu, kondenzatori i izmjenjivači topline te brodovi i trupovi brodova.

4.1. Cjevovodi za morsku vodu

Svi brodovi i brojne druge konstrukcije poput npr. *offshore* postrojenja moraju imati sustav za opskrbu morskom vodom za hlađenje, prebacivanje balastne vode, čišćenje spremnika te gašenje vatre u slučaju požara. Morska je voda složena mješavina tvari čiji sastav uvelike ovisi o lokaciji, dobu godine i kretanju plima i oseka. Potrebno je naglasiti da voda može biti zagađena ili boćata u blizini ušća rijeka. Tipovi korozije koji se pojavljuju u navedenim sustavima su opća korozija, udarni napadi koji se pojavljuju uslijed turbulentnog strujanja zbog postojanja različitih prepreka ili suženja, rupičasta korozija zbog interakcije s drugim materijalima, korozija u procjepu u područjima gdje nema prisutnosti kisika te erozijska korozija zbog raspršenih krutih čestica. Cjevovodi se moraju projektirati kako bi bili efikasni i isplativi tako da se obično ne bira najjeftinije rješenje. Tako su Cu – Ni legure u velikom broju slučajeva idealno rješenje zbog svoje korozijske postojanosti i otpornosti na obraštanje. Za primjer je moguće uzeti ugljični čelik, koji je najjeftiniji materijal za cjevovode, ali pri radnom vijeku takvog cjevovoda može doći do potrebe za njegovom kompletnom zamjenom te je u konačnosti takvo rješenje skuplje od korištenja Cu – Ni legura. Budući da je hrapavost cijevi od Cu – Ni niža nego kod cijevi od čelika, moguće je korištenje cijevi manjeg promjera za određeni protok. Kod čelika nakon određenog vremena dolazi do povećanja hrapavosti cijevi dok kod Cu – Ni legura to nije slučaj. Slikom 21 prikazani su faktori hrapavosti za Cu – Ni cijevi te čelične cijevi u raznim fazama istrošenosti [2].



Slika 21. Faktor hrapavosti za Cu – Ni legure i čelik [2]

4.2. Kondenzatori i izmjenjivači topline

Uobičajeno se izmjenjivač topline sastoji od određenog broja cijevi koje su montirane između cijevnih ploča, a cijeli taj sklop oklopljen je plaštom koji osigurava opskrbu plinom ili tekućinom koje je potrebno grijati ili hladiti. Materijal koji se koristi za izradu kondenzatora i izmjenjivača topline mora imati slijedeća svojstva [2]:

- postojanost na eroziju i udarne napade u protočnoj morskoj vodi
- otpornost na rupičastu koroziju u mirujućoj morskoj vodi
- otpornost na napetosnu koroziju
- jednostavna proizvodnja cijevi
- visoka čvrstoća i duktilnost
- dobra toplinska vodljivost
- otpornost na obraštanje
- galvanska kompatibilnost s materijalom cijevne ploče
- otpornost na koroziju u procjepu na spojevima cijevne ploče
- isplativost i pouzdanost

Većina legura bakra ispunjava gore navedena svojstva. Materijal koji se najčešće koristi je aluminijska bronca, a pogodna je za primjenu u srednje zahtjevnim morskim uvjetima. Ukoliko se traži još veća razina korozijske postojanosti, koristi se 90/10 Cu- Ni legura. U

posebnim se slučajevima koristi i 70/30 Cu – Ni legura iako je skuplja i sklonija pojavi rupičaste korozije.

4.3. Brodske konstrukcije

Kao što je ranije navedeno Cu – Ni legure koriste se za izradu brodova i trupova brodova. Prva primjena ovih legura bila je zaštita drvenih trupova brodova od napada kukaca koji buše trupove. Ubrzo se uvidjelo da primjenom ovih legura ne dolazi do pojave obraštanja trupa. S početkom korištenja čelika za izradu trupa broda, postalo je nemoguće koristiti Cu – Ni legure za zaštitu zbog nedostatka tehnologije za sprječavanje galvanske korozije. Za zaštitu čeličnih trupova broda koriste se specijalni premazi protiv obraštanja. Nakon što trup postane pun obrasta, brod se vadi na suhi dok te se čisti što je veoma skup proces. Nakon svakog čišćenja potrebno je izgladiti površinu od rupičastih oštećenja pa se svakim vađenjem smanjuje debljina stijeke trupa stoga je nakon određenog vremena potrebno mijenjati oplatu broda. Vožnja broda s obraštenim trupom je veoma neefikasna te su troškovi goriva čak do 15 % veći u odnosu na vožnju s neobraštenim trupom. S otklanjanjem problema vezanih za galvansku koroziju, pristupilo se izradi trupa s čeličnim okvirom i oplatom od Cu – Ni legure. Najbolji primjer za ovo je izgradnja broda „Copper Mariner“ čija je oplata u potpunosti izrađena od 90/10 Cu – Ni legure. Uz navedeni brod u flotu je uveden sestrinski brod čija je oplata bila izrađena od čelika. Zbog ubrzanog obraštanja brod s čeličnom oplatom morao se vaditi iz mora svakih 6 mjeseci. Nakon 4 godine, oplata je postala toliko stanjena da su se morale promijeniti čelične ploče oplata. Brzina kojom su se brodovi kretala nije prelazila 4 m/s. Slikom 22 prikazana je usporedba trupova brodova „Copper Mariner“ sa trupom od Cu – Ni legure te broda „Jinotega“ s čeličnom oplatom [2].



Slika 22. Usporedba obraštanja trupova broda izrađenih od 90/10 Cu – Ni legure te čelika [2]

Kod trupova broda izrađenih od 90/10 Cu – Ni legura najvažnije je pružiti zaštitu od galvanske korozije između materijala oplata i okvira oplata. Ovaj je problem riješen korištenjem Cu – Ni prevučenog čelika u dijelovima gdje se čelik i Cu – Ni legura spajaju.

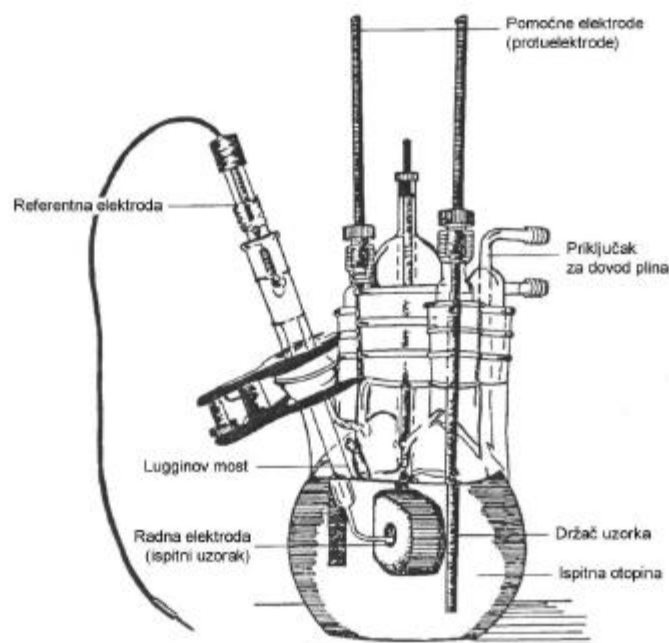
5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje korištenje raznih elektrokemijskih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom i tehnike s izmjeničnom strujom.

5.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC – tehnike)

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Potenciostatička polarizacija provodi se uporabom posebnog uređaja- potenciostata, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatičke polarizacije, na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se koristi uređaj galvanostat. Narinuti potencijal odnosno struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa se u tom slučaju radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima.

Karakteristika polarizacijskih mjerenja jest da se na sustav djeluje signalom izvana te se prati odziv sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja – napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne ($\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$, Ag/AgCl , Cu/CuSO_4 ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat. Slikom 23 prikazana je uobičajena elektrokemijska ćelija za korozijska ispitivanja. Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima se uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda, ZKE, standardnog elektrodnog potencijala $+ 0,242 \text{ V}$ u odnosu na vodikovu elektrodu. Nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se pomoću Lugginovog mosta približava radnoj elektrodi. Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda [23].



Slika 23. Uobičajeni raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [24]

5.1.1. Određivanje korozijskog potencijala

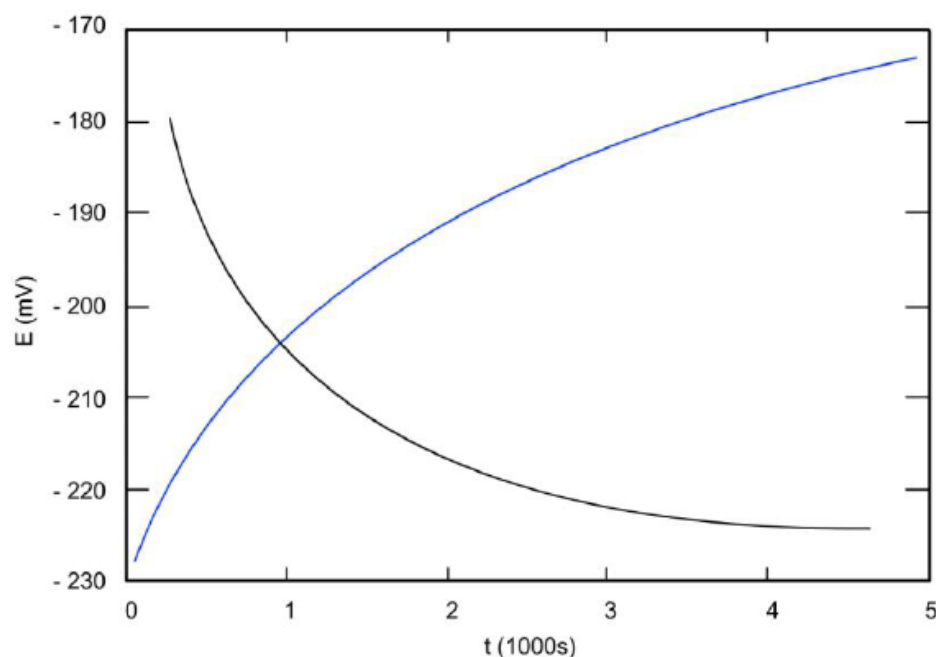
Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To se postiže tako da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena. Krivulje u dijagramu E-t mogu izgledati kao na slici 24, a ovise o vrsti materijala koji se ispituje [24].

Nakon određenog vremena uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor} . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} , moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju:

- pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini),
- negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziju),

- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije.

Kada na granici faza metala i otopine stacionarno stanje nije uspostavljeno, razlika potencijala razlikuje se od korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s η i naziva prenaponom [23].



Slika 24. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [24]

5.1.2. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler – Volmerovoj jednadžbi (2), temeljnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:

$$j = j_0 \exp \left\{ \left[\frac{(1-\alpha) * Z * F * \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha * Z * F * \eta}{RT} \right] \right\} \quad (2)$$

gdje je:

j – gustoća struje [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

j_0 – gustoća struje izmjene

η – prenapon, $\eta = E - E^0$ [mV]

z – broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

R – opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

T – termodinamička temperatura [K]

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kada je prenapon tako velik da se struja može zanemariti, Butler – Volmerova jednadžba poprima slijedeći oblik (3):

$$j = j_0 \exp \left\{ \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3)$$

Koja se logaritmiranjem prevodi u oblik (4):

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (4)$$

te se može pisati i u slijedećem obliku (5):

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (5)$$

gdje su:

$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad (6)$$

$$a_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad (7)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (8)$$

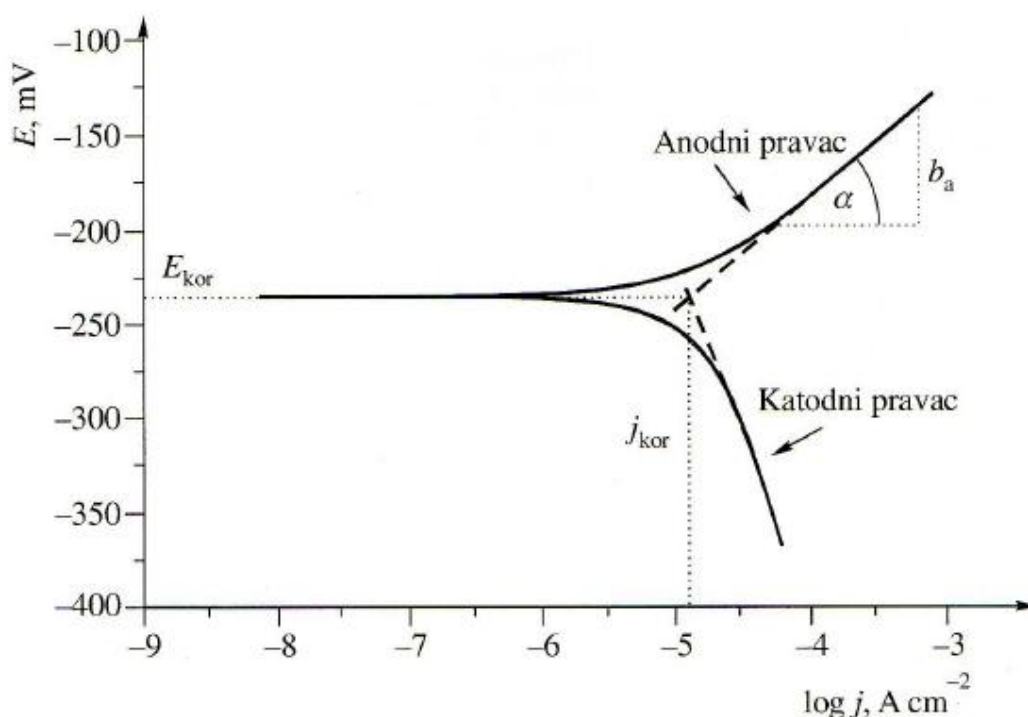
$$b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (9)$$

b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca

b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250 \text{ mV}$) prikazuju se grafički u polulogaritamskom

obliku ($E - \log j$). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala (slika 25) [25].



Slika 25. Prikaz Tafelove ekstrapolacije [25]

5.1.3. Metoda linearne polarizacije

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje struja – potencijal u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 20 \text{ mV}$). Prema Mansfeldu odnos struje i potencijala u tom je području linearan. Vrijednost polarizacijskog otpora R_p , određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta j} \quad (10)$$

Princip određivanja polarizacijskog otpora je slijedeći: snima se polarizacijska krivulja te se u blizini korozijskog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, izračuna nagib pravca koji predstavlja polarizacijski otpor.

Na osnovi Wagner – Traudove jednadžbe elektrodnog potencijala:

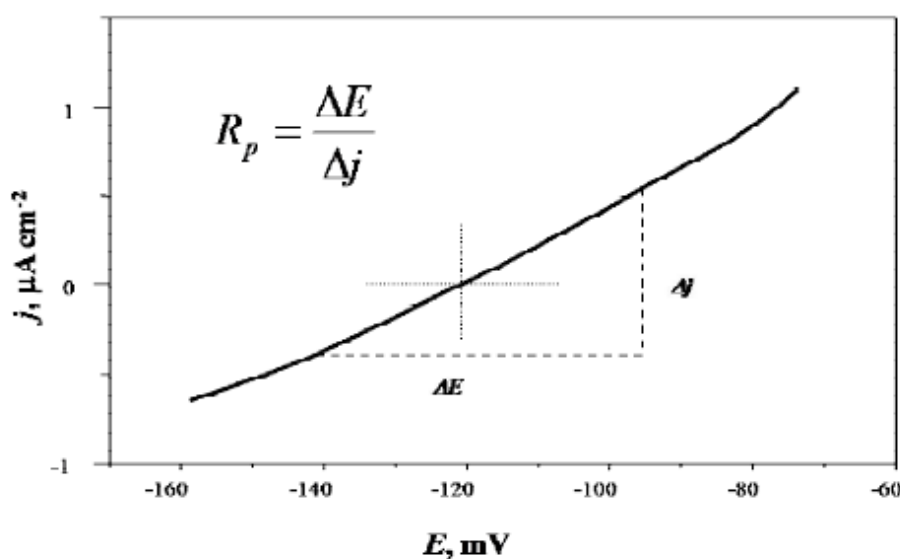
$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2,303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (11)$$

M. Stern i A.L.Gery su postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora, gdje se parametar B dobije iz nagiba Tafelovih pravaca:

$$I_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (12)$$

$$B = \frac{b_a * b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} \quad (13)$$

Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu prikazano je na slici 26.



Slika 26. Određivanje polarizacijskog otpora prema F.Mansfeldu [25]

5.1.4. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku pitinga u primijenjenoj korozivnoj sredini. Ovom metodom mogu se i uspoređivati efekti zaštite metala od korozije, npr. inhibitorima.

Eksperimentalno, metoda se izvodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode (obično, $1\text{mA}/\text{cm}^2$), a zatim se prekidajući eksperiment vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. U dijagramu koji se dobije kao rezultat eksperimenta, prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma

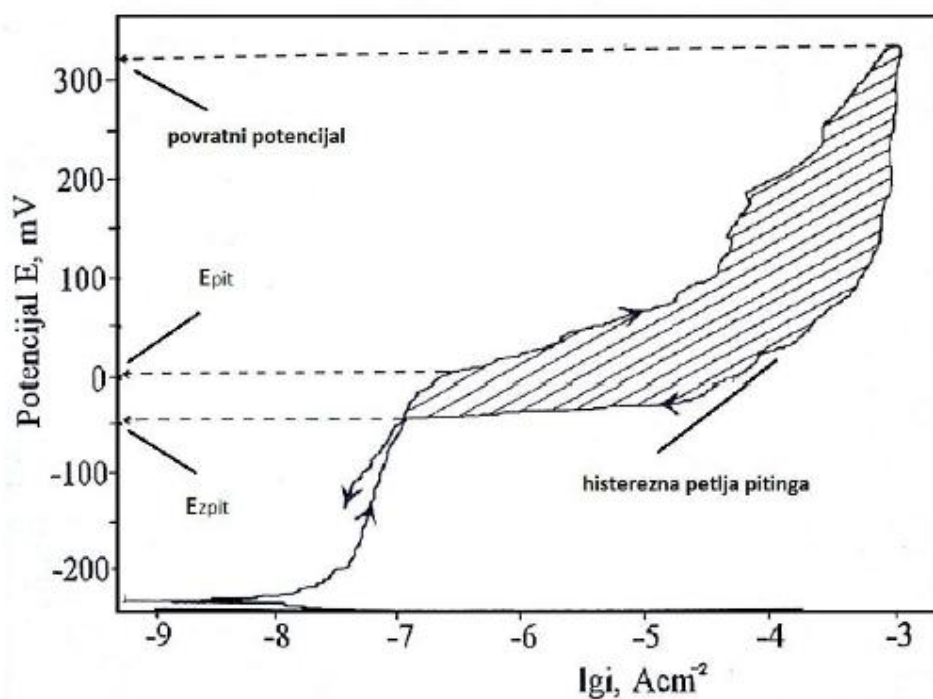
neto struje koja protječe između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode. Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pitinga E_{pit} (ukoliko do pojave pitinga dolazi), raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu. Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava pitinga evidentna, nastaje histerezo odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala, u povratnom smjeru javlja veća struja, što formira tzv. histerezo petlju. Potencijal pri kojem se histerezo petlja zatvara (mjesto ponovnog izjednačavanja struja, tj. presjeka katodnog i anodnog pravca), predstavlja potencijal repasivacije ili, kako se još zove, zaštitni potencijal za piting koroziju, E_{zpit} . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći piting koroziji u primijenjenoj sredini.

Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pitinga i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, tendencija ispitivanog uzorka u primijenjenom elektrolitu ka nastajanju piting korozije je mala. Ako je zaštitni potencijal (E_{zpit}), pozitivniji od potencijala pitinga (E_{pit}), tendencija ka pitu ne postoji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala pitinga, u primijenjenom elektrolitu će doći do pojave pitinga na ispitivanom uzorku. U ovom slučaju, grubo se može procijeniti da veće histerezo odstupanje na dijagramu cikličke polarizacije ukazuje veću sklonost piting koroziji u korištenom elektrolitu.

Dijagram cikličke polarizacije, pored procjene sklonosti ka piting koroziji, može biti korišten i za procjenu sklonosti uzorka prema drugim vrstama lokalne korozije. Na primjer, poznato je da najveći broj metalnih materijala koji su skloni piting koroziji, istu sklonost pokazuju i prema koroziji u procjepu.

Pri potencijalima koji se nalaze između potencijala pitinga i potencijala repasivacije, piting korozija i korozija u procjepu će se razvijati (ukoliko je počela), ali novi pitovi neće nastajati. Ovo je značajan zaključak koji ukazuje da metalni materijali skloni piting koroziji moraju prije upotrebe u agresivnoj korozivnoj sredini biti pažljivo mehanički obrađene površine, tj. na njihovoj površini ne smije biti oštećenja, ogrebotina i rupica, jer bi ta mjesta bila potencijalne lokacije za razvitak piting korozije, odnosno korozije u procjepu. Na slici 27 prikazan je izgled eksperimentalno određenog dijagrama cikličke polarizacije, za uzorak metala sklonog pingu. Iz opisa i objašnjenja metode cikličke polarizacije jasno je da tumačenje dijagrama cikličke polarizacije ima kvalitativne domete. Postoje egzaktnije metode

za određivanje veličine potencijala repasivacije, ali to su mahom znatno složenije i sporije metode [24].



Slika 27. Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pitingu [24]

6. Eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je ispitivanje utjecaja izloženosti dviju Cu – Ni legura (90/10 i 70/30) prirodnoj i zagađenoj morskoj vodi u trajanju od 1 i 2 tjedna na njihovu korozijsku postojanost u morskoj vodi. Također je istražena korozijska postojanost uzoraka koji nisu bili izloženi morskoj vodi prije ispitivanja. Metodom kvazi – potenciostatske polarizacije, odnosno metodom Tafelove ekstrapolacije određena je brzina korozije v_{kor} , snimanjem $E-t$ dijagrama određen je korozijski potencijal E_{kor} , dok je snimanjem polarizacijskih krivulja određena otpornost materijal R_p . Metodom cikličke polarizacije određen je piting potencijal E_{pit} te sklonost rupičastoj (piting) koroziji. Mjerenja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) standardnog elektrodnog potencijala od +0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Sva su ispitivanja provedena na temperaturi morske vode od 20 °C te 60 °C. Stoga je ukupno ispitano 20 uzoraka. Ispitivanja su provedena u Laboratorija za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

6.1. Priprema i analiza uzoraka

Prije ispitivanja provedena je analiza kemijskog sastava, priprema te metalografska analiza uzoraka. Analiza kemijskog sastava na uzorcima provedena je nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije odnosno XRF metodom. Uređaj kojim je provedena kemijska analiza je XRF Olympus proizvođača Innov-X Systems, Inc., model DS 2000 – C. Metoda XRF-a temelji se na pobuđivanju atoma ispitnog uzorka rendgenskim zračenjem što rezultira emisijom fluorescentnog zračenja iz materijala. Emitirano zračenje valnim duljinama korespondira točno određenim elementima. Metoda je brza, nedestruktivna, univerzalna i relativno jednostavna. Nedostatak ove metode je taj što ne omogućuje utvrđivanje sadržaja lakših elemenata poput dušika, ugljika, bora i sličnih [26]. Slikom 28 prikazano je ispitivanje navedenim uređajem.



Slika 28. Ispitivanje kemijskog sastava uređajem Olympus XRF

Tablicama 7 i 8 prikazani su rezultati analize kemijskog sastava Cu – Ni legura 90/10 i 70 /30.

Tablica 7. Kemijski sastav 90/10 Cu – Ni legure

Kemijski element	Cu	Ni	Fe	Mn	S	Si
Udio, %	86,28	10,85	1,79	0,68	0,39	0,01

Tablica 8. Kemijski sastav 70/30 Cu – Ni legure

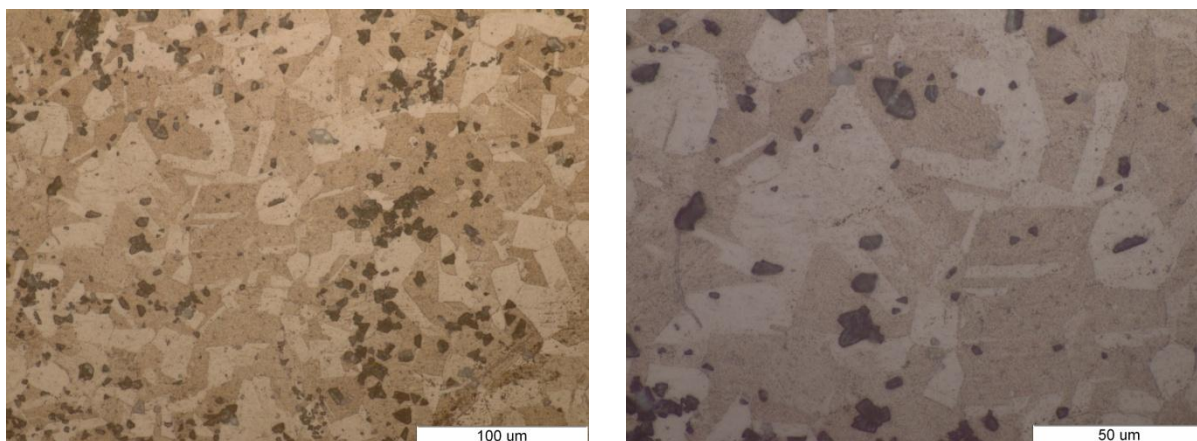
Kemijski element	Cu	Ni	Fe	Mn	S	Si	Pb
Udio, %	68,37	30,17	0,52	0,60	0,096	0,006	0,23

Uzorci 90/10 Cu – Ni legure su izrezani iz cijevi promjera Φ 120mm na dimenzije 100 x 40mm, dok su uzorci 70/30 legure izrezani iz ploče na dimenzije 50 x 35 mm. Uzorci su pripremljeni brušenjem brusnim papirom gradacije 800 te su odmašćeni etanolom i na kraju isprani destiliranom vodom. Nakon toga su uzorci koji su odmah išli na elektrokemijsko ispitivanje pripremljeni STOPAQ[®] ljepljivom trakom. Na površini pripremljenog uzorka izrađen je kvadratni otvor površine 1cm² koliko iznosi propisana površina za elektrokemijsko ispitivanje. Na uzorcima koji su određeno vrijeme bili uronjeni, priprema ljepljivom trakom je obavljena nakon vađenja iz morske vode. Slikom 29 prikazan je uzorak 90/10 Cu – Ni legure pripremljen za elektrokemijsko ispitivanje s kvadratnim otvorom površine 1cm².



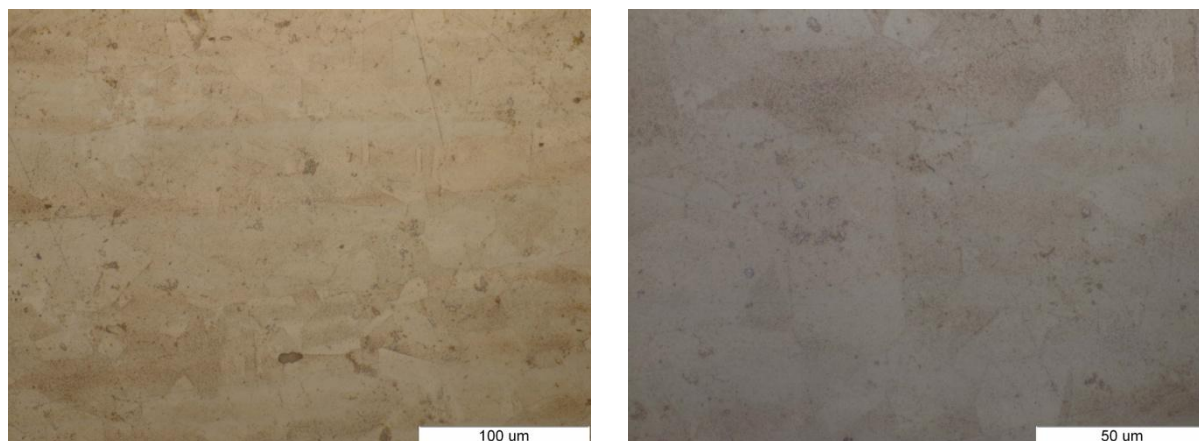
Slika 29. Uzorak pripremljen za elektrokemijsko ispitivanje

Metalografska analiza je obavljena u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Prvi korak analize je nagrizanje i poliranje uzoraka prije promatranja i snimanja mikroskopom. Promatranja i snimanja su obavljena metalografskim invertnim mikroskopom GX51F – 5 s integriranom digitalnom kamerom DP25 i pripadajućim programom za analizu slika. Na taj je način moguća kompleksna kvalitativna i kvantitativna analiza mikrostrukture. Slikom 30 prikazana je mikrostruktura 90/10 Cu – Ni legure pri raznim povećanjima.



Slika 30. Mikrostruktura 90/10 Cu – Ni legure

Budući da je nikal u potpunosti topljiv u bakru, Cu – Ni legure su jednofazne legure sastavljene od α – faze. Iz slike 30 vidljive su tri različite boje u prikazu mikrostrukture. Najsvjetlija područja su dendriti odnosno nakupine kristala koje se sastoje od bakra i nikla. Cu – Ni legure kristaliziraju u širokom rasponu temperatura stoga postoji gradijent sastava u mikrostrukтури. Interdendritna područja zadnja kristaliziraju te je u njima povišen udio bakra što se očituje u tamnijoj boji od dendrita [27]. Slikom 31 prikazana je mikrostruktura 70/30 Cu –Ni legure.



Slika 31. Mikrostruktura 70/30 Cu – Ni legure

Zbog povećanog udjela nikla u ovoj leguri teže je uočljiva razlika između dendrita i interdendritnih područja. Kao i kod prethodne legure, dendriti su svjetlija područja u mikrostrukтури dok su tamniji dijelovi interdendritna područja koja su bogatija bakrom.

6.2. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom

Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom provedena su sukladno normi ASTM G5-94 na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E uz primjenu programa SoftCorr III u Laboratoriju za zaštitu materijala.

Korozijski potencijal E_{kor} određen je mjerenjem promjene potencijala u vremenu od 1000s. Konačna izmjerena vrijednost prihvaćena je kao korozijski potencijal. Korozijski potencijal se naziva još i potencijalom otvoreno strujnog kruga E_{ok} jer je za vrijeme mjerenja strujni krug otvoren, tj. na radnoj elektrodi se ne odvija elektrokemijska reakcija.

Polarizacijski otpor R_p je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje struja – potencijal u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 20$ mV).

Primjenom vanjskog izvora, radna se elektroda polarizira na potencijal ± 250 mV u odnosu na korozijski potencijal te se mjeri struja odziva. Mjerenjima se dobiva Tafelov dijagram koji prikazuje ovisnost struje u logaritamskom mjerilu o primijenjenom potencijalu. Ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne ($+ 250$ mV u odnosu na E_{kor}) i katodne ($- 250$ mV u odnosu na E_{kor}) krivulje polarizacije i korozijskog potencijala E_{kor} dobije se logaritam gustoće korozijske struje j_{kor} .

Brzina korozije v_{kor} određena je iz Tafelovog dijagrama, sukladn normi ASTM G5-94, prema formuli:

$$v_{kor} = \frac{0,13 \cdot j_{kor} \cdot E_w}{\rho} \quad (14)$$

gdje je:

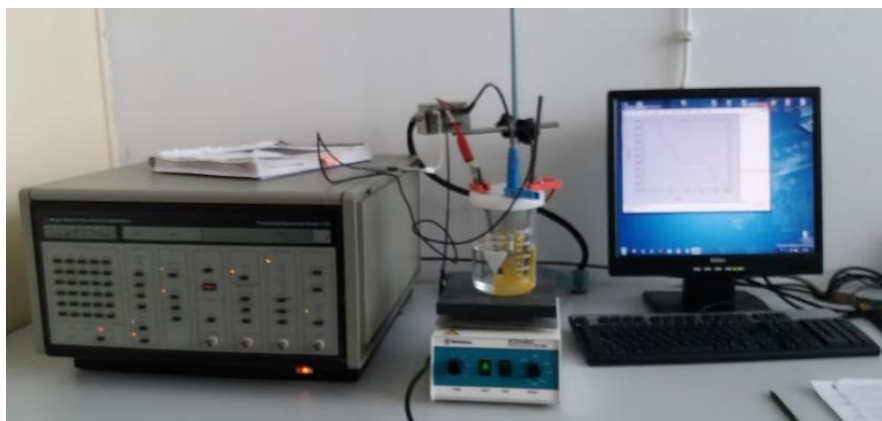
ρ – gustoća, g/cm³

j_{kor} – gustoća korozijske struje, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

E_w – ekvivalentna masa ispitivanog uzorka, g

U dijagramu koji se dobije kao rezultat cikličke polarizacije, prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protječe između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode. Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pitinga E_{pit} (ukoliko do pojave pitinga dolazi), raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu.

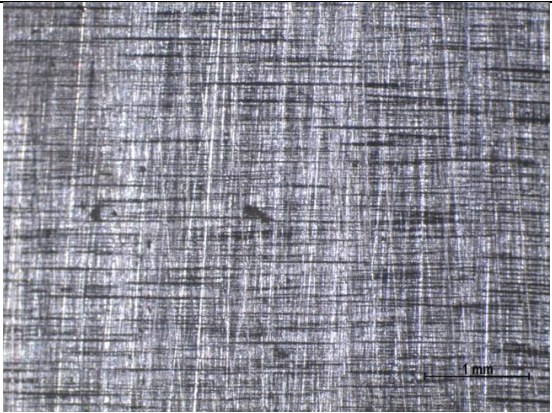
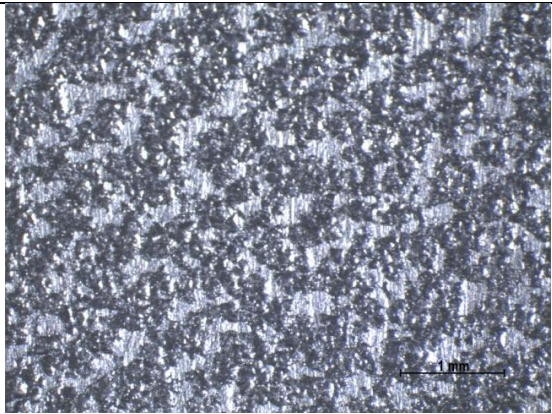


Na slici 32 prikazana je oprema za ispitivanja istosmjernom strujom (Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E, radna elektroda i referentna elektroda uronjeni u morsku vodu, računalo/program SoftCorr III).

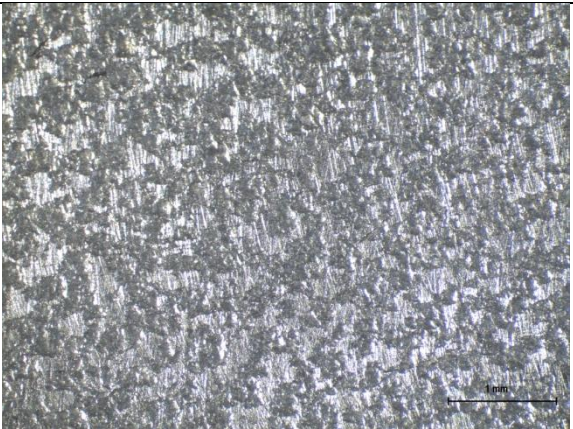
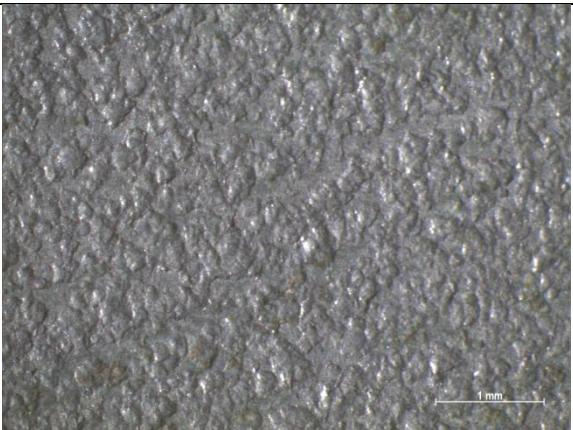
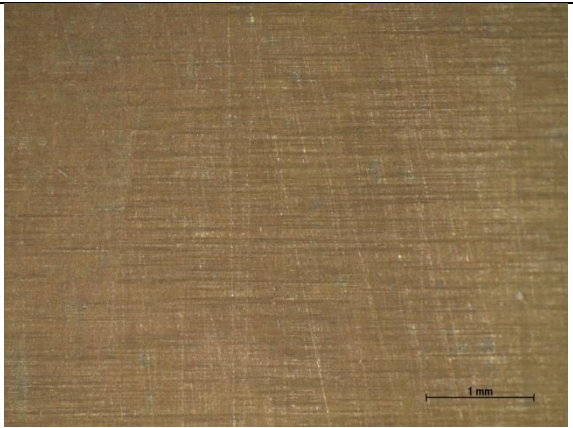



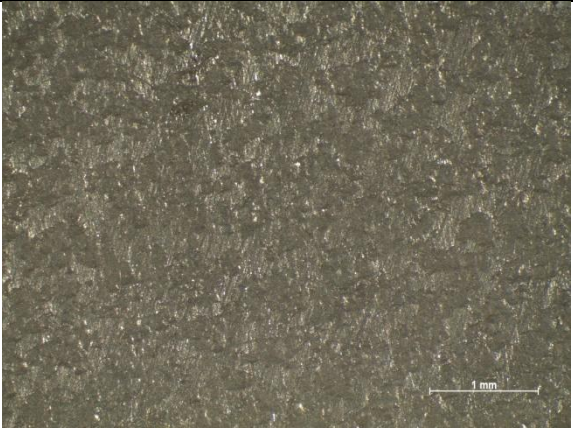
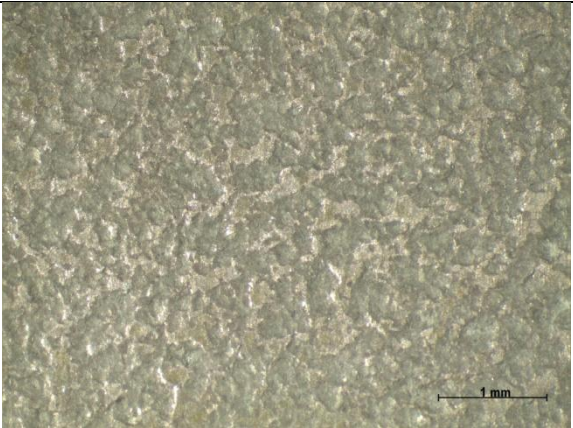
Slika 32. Oprema za ispitivanje istosmjernom strujom

Tablicom 9 prikazane su površine uzoraka prije elektrokemijskih ispitivanja.

Tablica 9. Površine uzoraka prije elektrokemijskih ispitivanja

Uzorci 1 i 2 – 90/10 legura bez uranjanja prije elektrokemijskog ispitivanja	
Uzorci 3 i 4 – 70/30 legura bez uranjanja prije elektrokemijskog ispitivanja	
Uzorci 5 i 6 – 90/10 legura uronjena 7 dana u prirodnu morsku vodu	
Uzorci 7 i 8 – 90/10 legura uronjena 7 dana u prirodnu morsku vodu s dodatkom sumporne kiseline	

<p>Uzorci 9 i 10 – 70/30 legura uronjena 7 dana u prirodnu morsku vodu</p>	
<p>Uzorci 11 i 12 – 70/30 legura uronjena 7 dana u prirodnu morsku vodu s dodatkom sumporne kiseline</p>	
<p>Uzorci 13 i 14 – 90/10 legura uronjena 14 dana u prirodnu morsku vodu</p>	
<p>Uzorci 15 i 16 – 90/10 legura uronjena 14 dana u prirodnu morsku vodu s dodatkom sumporne kiseline</p>	

<p>Uzorci 17 i 18 – 70/30 legura uronjena 14 dana u prirodnu morsku vodu</p>	
<p>Uzorci 19 i 20 – 70/30 legura uronjena 14 dana u prirodnu morsku vodu s dodatkom sumporne kiseline</p>	

6.3. Elektrokemijska ispitivanja uzoraka koji nisu bili uronjeni u morsku vodu prije ispitivanja

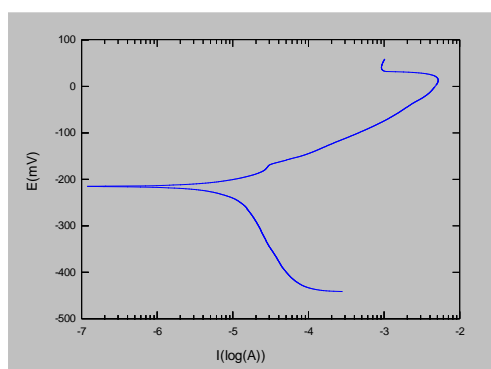
- **Uzorak 1** – Cu-Ni 90/10
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 10.

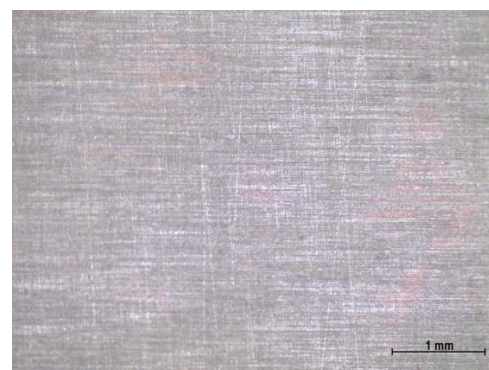
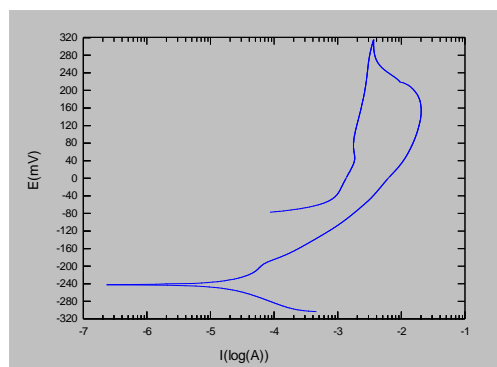
Tablica 10. Rezultati ispitivanja uzorka 1

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
20	-193	11,73	0,244	974,8	-

Slikama 33 i 34 prikazana je površina uzorka 1 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 33. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 1



Slika 34. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 1

Ispitivanjima je utvrđeno da brzina korozije iznosi 0,244 mm/god što je iznimno visoka vrijednost. Uobičajeno je prihvatljiva vrijednost brzine korozije $\leq 0,1$ mm/god dok je to u konstrukcijama gdje se primjenjuje ova legura i znatno manje. Stoga je brzina korozije za uzorak 1 prevelika. Iz dijagrama cikličke polarizacije može se zaključiti da 90/10 Cu – Ni legura nije sklona piting korozije budući da nema naglog porasta vrijednosti struje ispitivanja.

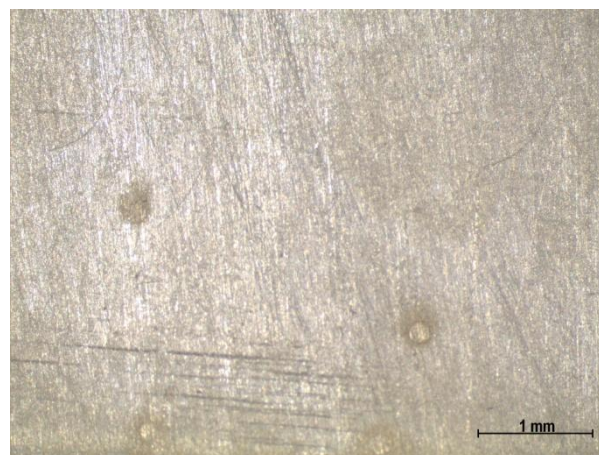
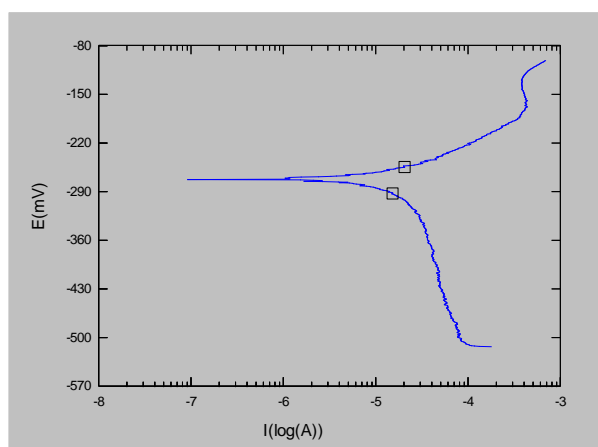
- **Uzorak 2** – Cu-Ni 90/10
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 11.

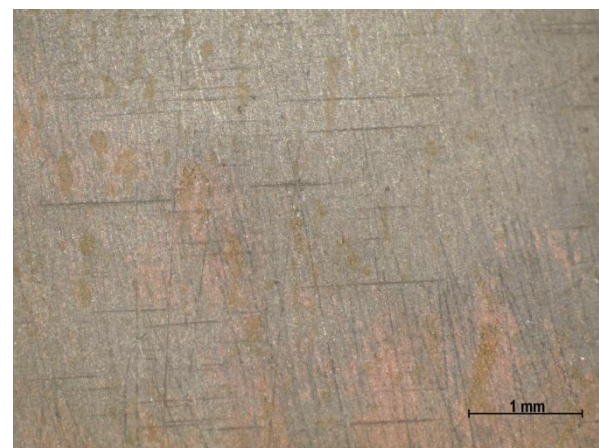
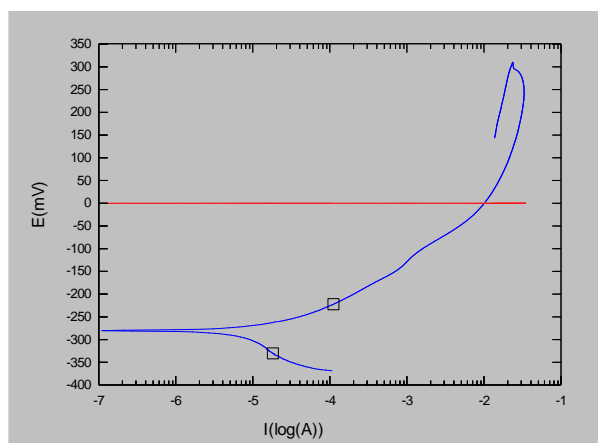
Tablica 11. Rezultati ispitivanja uzorka 2

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
60	-250	25,48	0,530	618,4	-130

Slikama 35 i 36 prikazana je površina uzorka 2 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 35. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 2



Slika 36. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 2

Ispitivanjima uzorka 2 je utvrđeno da brzina korozije iznosi 0,530 mm/god što je iznimno visoka vrijednost. 90/10 Cu – Ni legura je sklona piting koroziji pri temperaturi morske vode od 60 $^{\circ}\text{C}$. Uzorak je sklon selektivnoj koroziji te se jasno mogu uočiti mjesta na kojima je došlo do otapanja nikla i porasta udjela bakra, a očituju se promjenom boje (boja bakra).

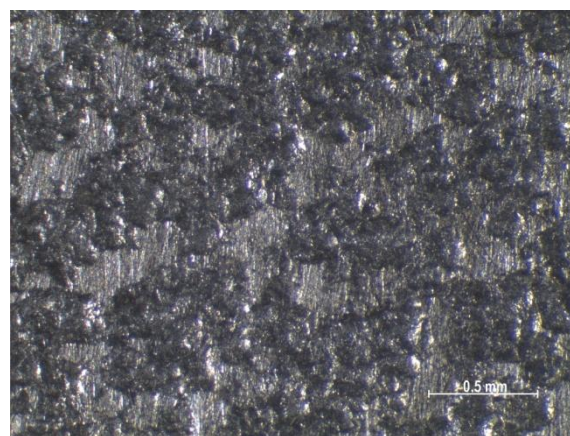
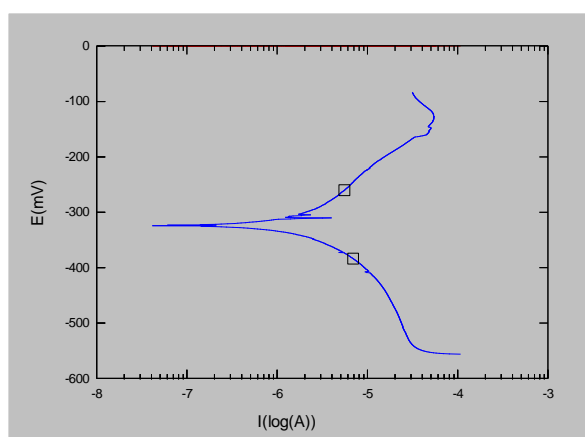
- **Uzorak 3** – Cu-Ni 70/30
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 12.

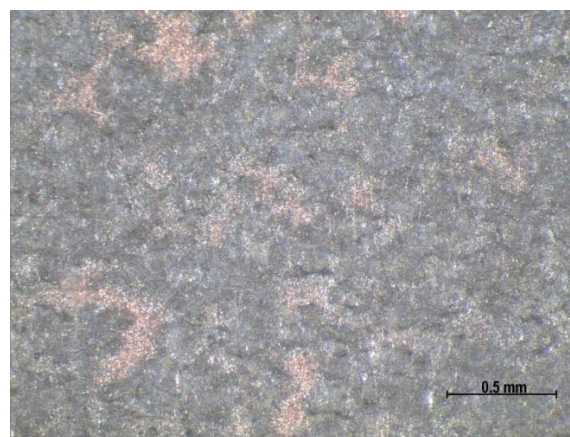
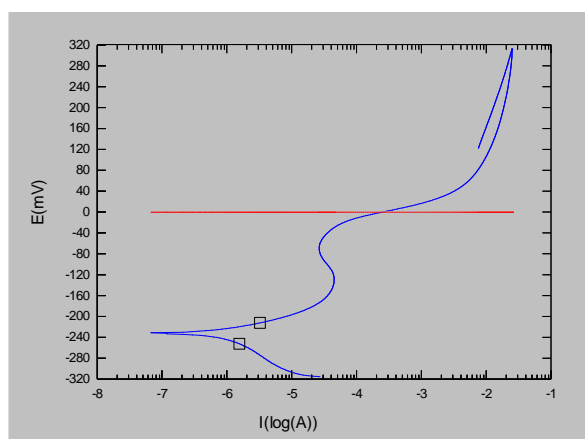
Tablica 12. Rezultati ispitivanja uzorka 3

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
20	-304	10,19	0,174	10430	-15

Slikama 37 i 38 prikazana je površina uzorka 3 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 37. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 3



Slika 38. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 3

Brzina korozije za uzorak 3 iznosi 0,174 mm/god te je manja od brzine korozije legure 90/10 pri istim uvjetima, ali je i dalje neprihvatljiva. U dijagramu cikličke polarizacije jasno je uočljiv piting potencijal koji iznosi – 15mV pa je ova legura na temperaturi od 20 $^{\circ}\text{C}$ sklona piting koroziji. Kao i kod uzorka 2 uočena je selektivna korozija smanjenjem udjela nikla u površinskom sloju.

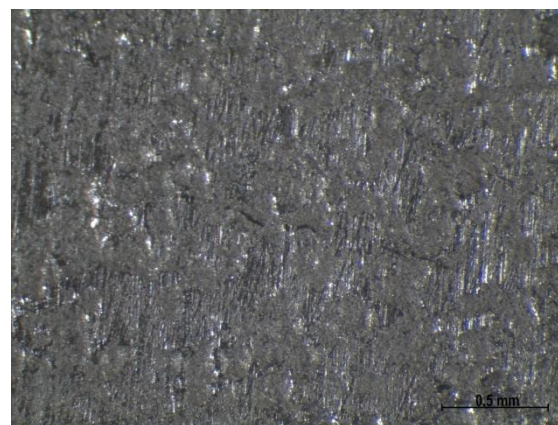
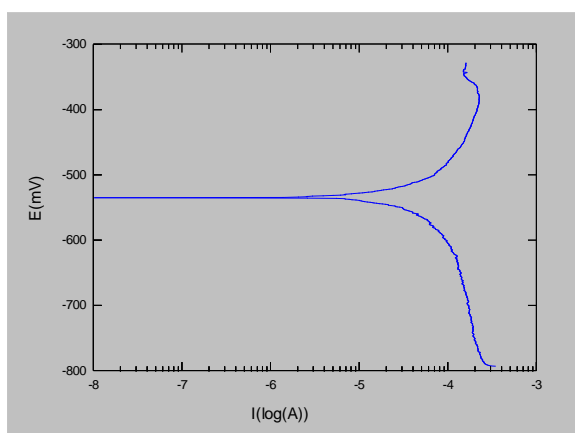
- **Uzorak 4** – Cu-Ni 70/30
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 13.

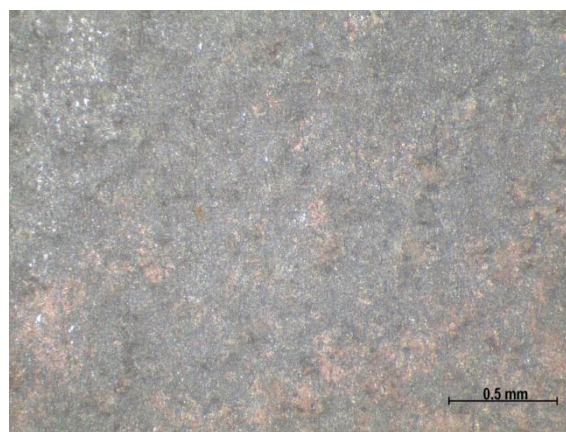
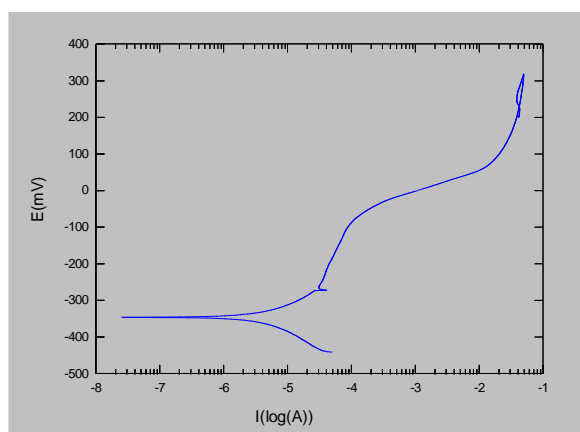
Tablica 13. Rezultati ispitivanja uzorka 4

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
60	-369	84,31	1,439	508,6	-60

Slikama 39 i 40 prikazana je površina uzorka 4 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 39. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 4



Slika 40. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 4

Brzina korozije za uzorak 4 iznosi 1,439 mm/god što je jako velika brzina korozija. Za povećanje temperature od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, brzina korozije se u odnosu na uzorak 3 povećala skoro za 10 puta. Time se može zaključiti da temperatura medija izravno i u velikoj mjeri utječe na brzinu korozije. U dijagramu cikličke polarizacije jasno je uočljiv piting potencijal koji iznosi -60 mV pa je ova legura na temperaturi od $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ sklona piting koroziji. Kao i kod prethodnih uzoraka pojavila se selektivna korozija (slika 40).

6.4. Elektrokemijska ispitivanja uzoraka uronjenih 7 dana u morsku vodu prije ispitivanja

Uzorci 90/10 i 70/30 Cu – Ni legura bili su uronjeni u prirodnu morsku vodu 7 dana prije elektrokemijskog ispitivanja. Također je provedeno uranjanje uzoraka u onečišćenoj morskoj vodi (0,15 ml H₂SO₄ u 600 ml prirodne morske vode) budući da sumpor negativno utječe na zaštitna svojstva formiranog pasivnog sloja. Elektrokemijska ispitivanja provedena su kao i kod uzoraka 1 – 4 pri temperaturi morske vode od 20 °C i 60 °C.

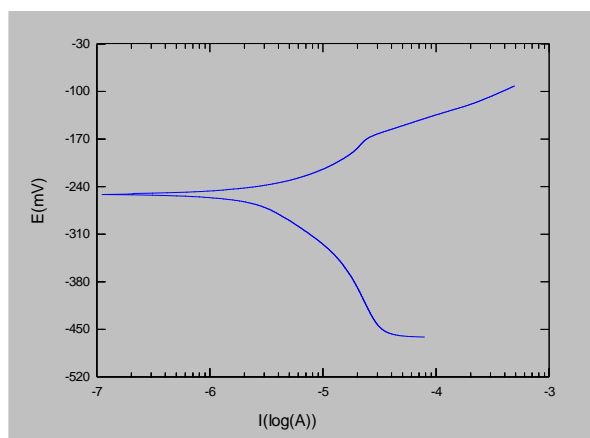
- **Uzorak 5** – Cu-Ni 90/10
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 20\text{ °C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 14.

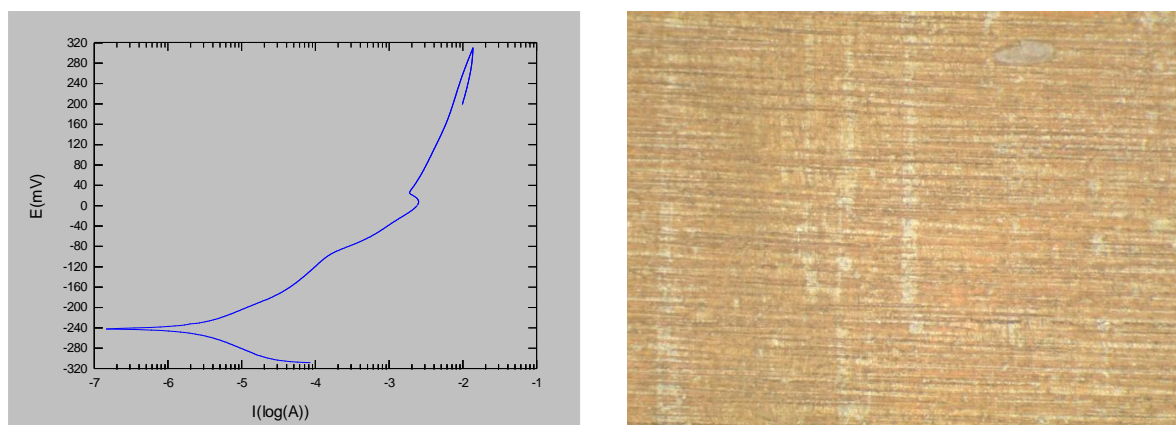
Tablica 14. Rezultati ispitivanja uzorka 5

ϑ [°C]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	ν_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
20	-208	4,938	0,102	3688	-

Slikama 41 i 42 prikazana je površina uzorka 5 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 41. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 5



Slika 42. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 5

Uvjeti elektrokemijskog ispitivanja uzoraka 1 i 5 su identični, ali je brzina korozije za uzorak 5 znatno manja (0,102 naspram 0,244 mm/god) stoga je vidljiv utjecaj uranjanja uzorka u prirodnu morsku vodu na smanjenje brzine korozije tj. formiranje zaštitnog sloja. Iz dijagrama cikličke polarizacije vidljivo je da uzorak nije sklon rupičastoj koroziji te nije uočena pojava selektivne korozije. Vidljiva je razlika u boji uzorka 5 u odnosu na prethodne uzorke iste legure jer je kod uzorka 5 došlo do formiranja pasivnog sloja koji ima boju bakra i formiran je od Cu_2O .

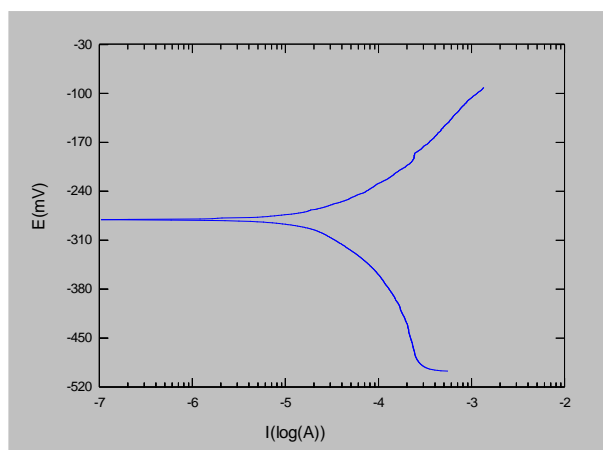
- **Uzorak 6** – Cu-Ni 90/10
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 15.

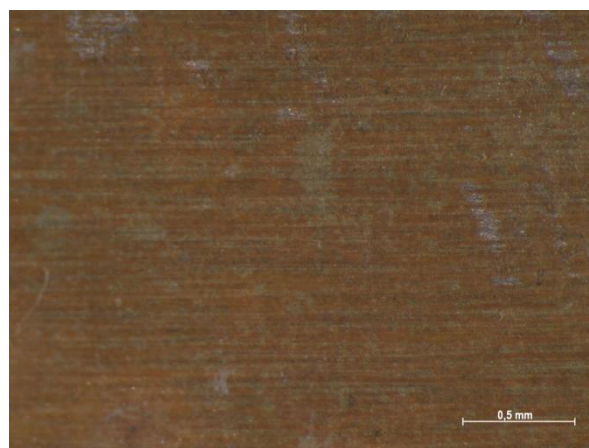
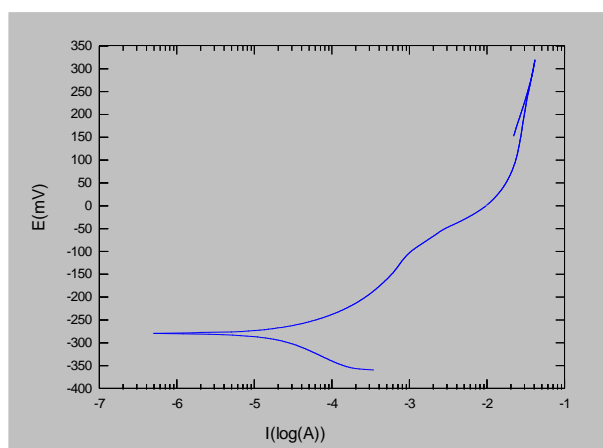
Tablica 15. Rezultati ispitivanja uzorka 6

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
60	-254	56,57	1,177	514,5	-

Slikama 43 i 44 prikazana je površina uzorka 6 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 43. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 6



Slika 44. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 6

Pri temperaturi morske vode od $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (uzorak 6) došlo je do višestrukog porasta brzine korozije u odnosu na brzinu korozije pri temperaturi od $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (uzorak 5) za isto vrijeme uranjanja (1,177 naspram 0,102 mm/god).

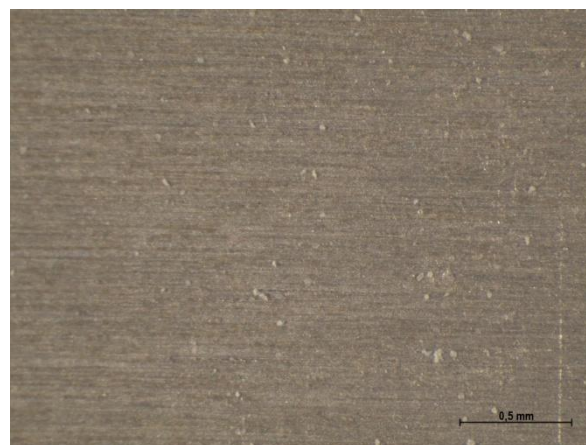
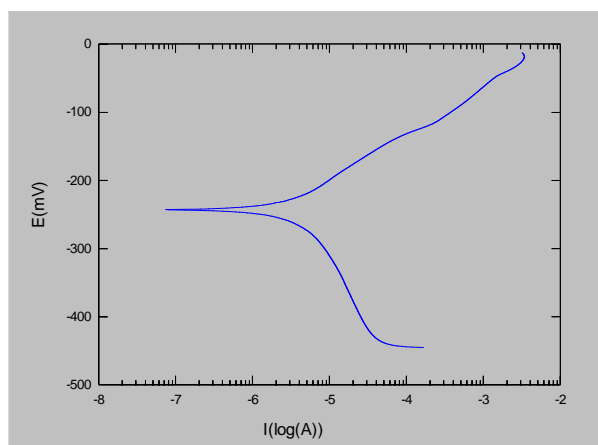
- **Uzorak 7** – Cu-Ni 90/10, uronjen u morsku vodu s dodatkom H_2SO_4
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 16.

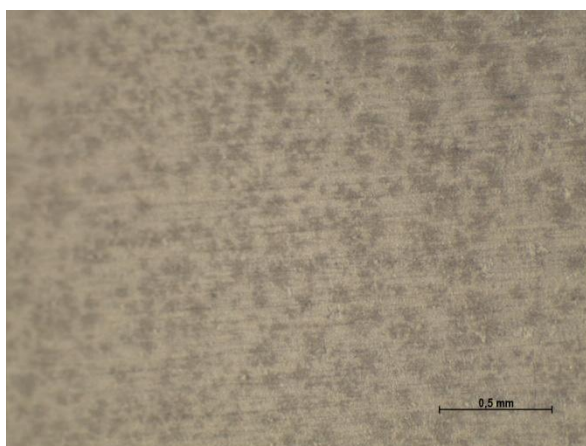
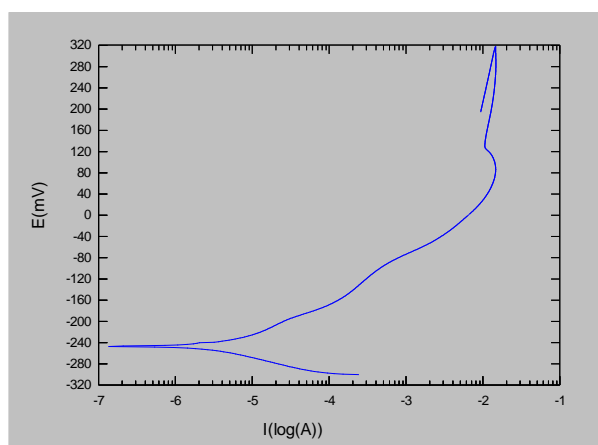
Tablica 16. Rezultati ispitivanja uzorka 7

ϑ [$^\circ\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
20	-203	3,543	0,074	1618	-

Slikama 45 i 46 prikazana je površina uzorka 7 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 45. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 7



Slika 46. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 7

Nije uočena pojava rupičaste korozije uzorka 7, no vidljivo je razaranje zaštitnog sloja koji je formiran u onečišćenoj morskoj vodi (slika 46).

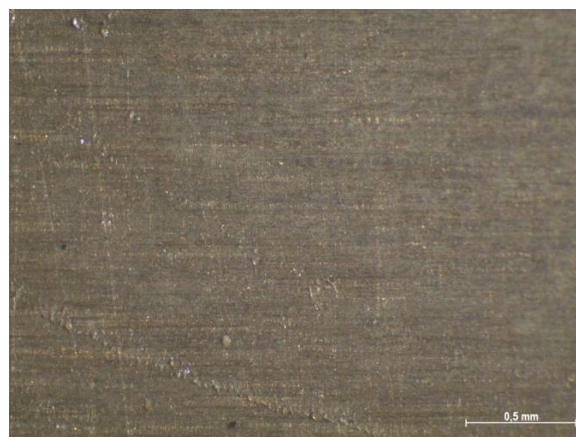
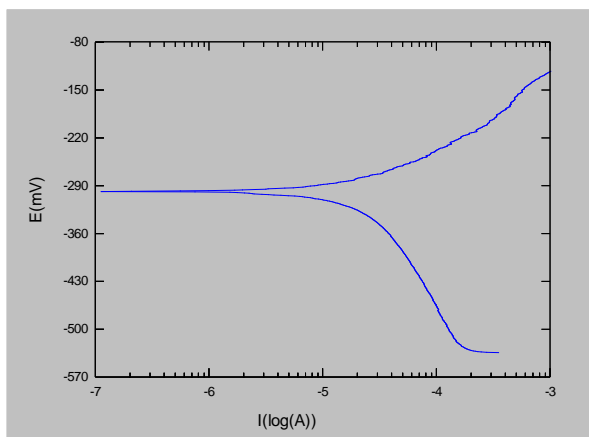
- **Uzorak 8** – Cu-Ni 90/10, uronjen u morsku vodu s dodatkom H_2SO_4
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 17.

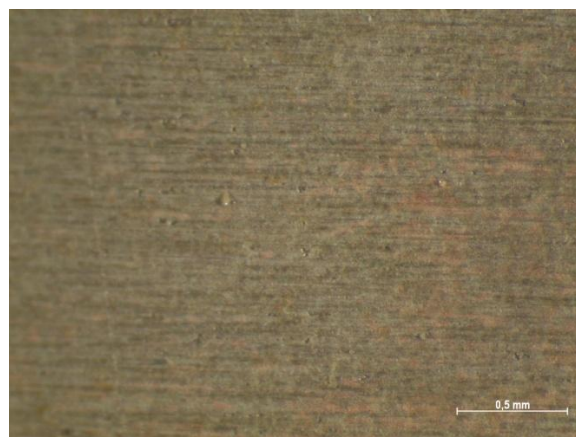
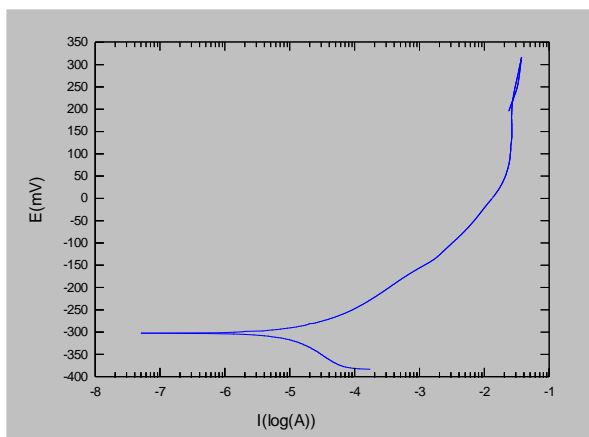
Tablica 17. Rezultati ispitivanja uzorka 8

ϑ [$^\circ\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
60	-286	33,25	0,692	801,1	-

Slikama 47 i 48 prikazana je površina uzorka 8 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 47. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 8



Slika 48. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 8

Pri temperaturi onečišćene morske vode od $60\text{ }^\circ\text{C}$ (uzorak 8) došlo je do višestrukog porasta brzine korozije u odnosu na brzinu korozije pri temperaturi od $20\text{ }^\circ\text{C}$ (uzorak 7) za isto vrijeme uranjanja (0,692 naspram 0,074 mm/god). Suprotno očekivanjima, brzine korozije uzoraka uronjenih 7 dana u onečišćenoj vodi su manje od onih uronjenih u prirodnoj morskoj vodi. Međutim, u naknadnim ispitivanjima pri duljim vremenima uranjanja došlo je do promjene tog odnosa.

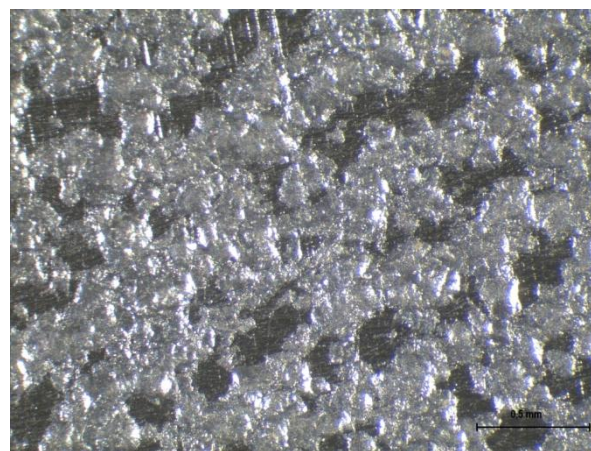
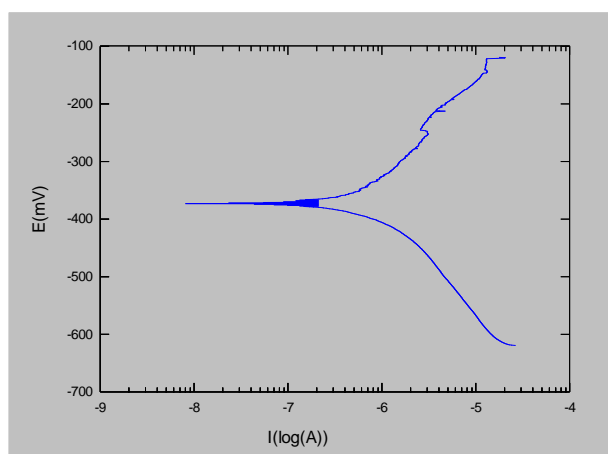
- **Uzorak 9** – Cu-Ni 70/30
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 18.

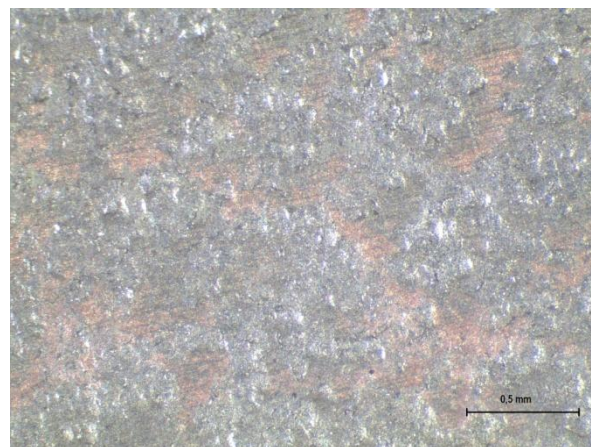
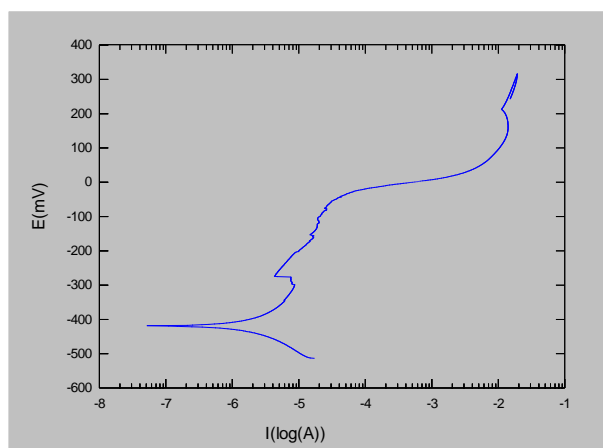
Tablica 18. Rezultati ispitivanja uzorka 9

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
20	-403	1,153	0,0197	22370	-30

Slikama 49 i 50 prikazana je površina uzorka 9 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 49. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 9



Slika 50. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 9

Brzina korozije uzorka 9 je iznimno niska i iznosi 0,0197 mm/god. Iz dijagrama cikličke polarizacije uočeno je da je uzorak sklon rupičastoj koroziji te je došlo do pojave selektivne korozije (slika 50).

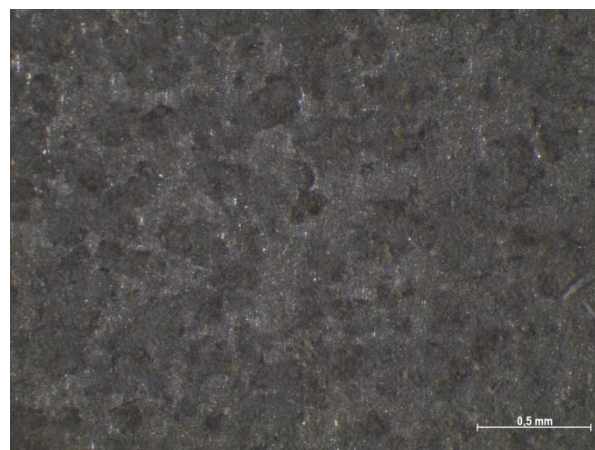
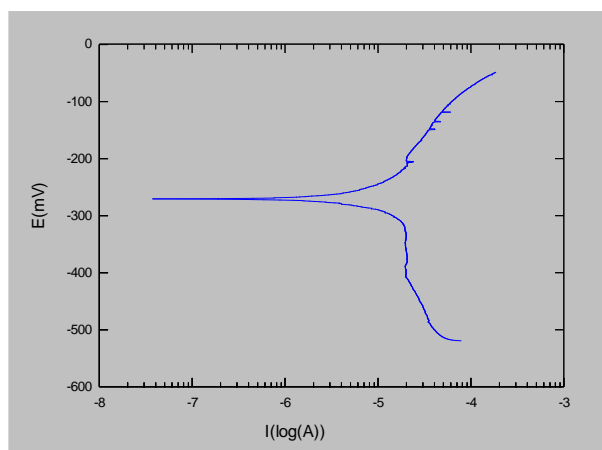
- **Uzorak 10** – Cu-Ni 70/30
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 19.

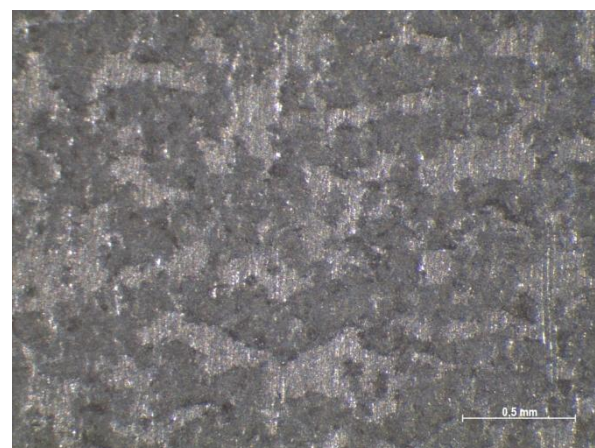
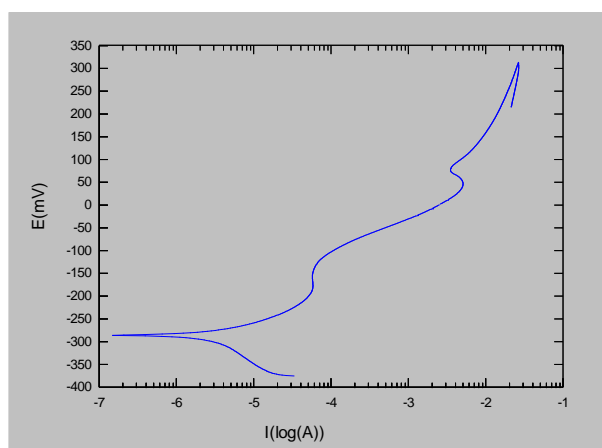
Tablica 19. Rezultati ispitivanja uzorka 10

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
60	-276	50,68	0,865	2585	-125

Slikama 51 i 52 prikazana je površina uzorka 10 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 51. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 10



Slika 52. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 10

Povećanjem temperature morske vode došlo je do iznimnog porasta brzine korozije uzorka 10 u odnosu na uzorak 9 (0,865 naspram 0,0197 mm/god). Iz dijagrame cikličke polarizacije vidljivo je da je uzorak 10 sklon rupičastoj koroziji.

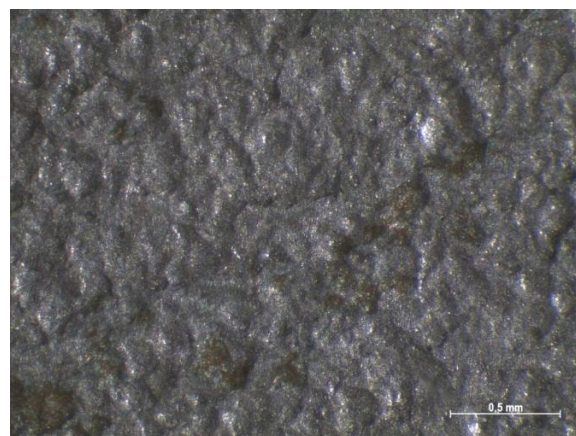
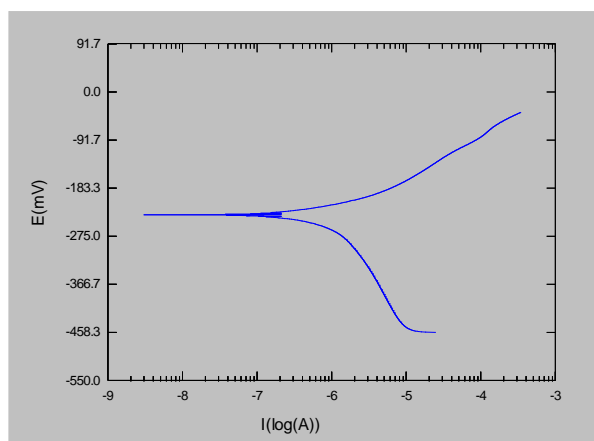
- **Uzorak 11** – Cu-Ni 70/30, uronjen u morsku vodu s dodatkom H_2SO_4
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 20.

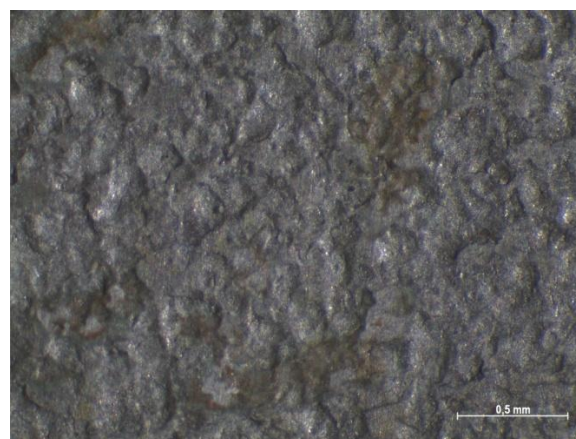
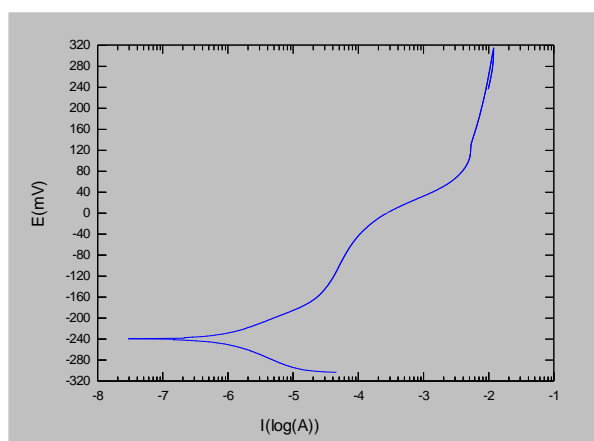
Tablica 20. Rezultati ispitivanja uzorka 11

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
20	-207	1,118	0,0191	6738	-21

Slikama 53 i 54 prikazana je površina uzorka 11 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 53. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 11



Slika 54. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 11

Brzina korozije uzorka 11 je niska i iznosi 0,0191 mm/god te je približno jednaka brzini korozije uzorka 9 (0,0197 mm/god) koji je bio uronjen u prirodnu morsku vodu. Uzorak je sklon rupičastoj koroziji što je vidljivo iz dijagrama cikličke polarizacije.

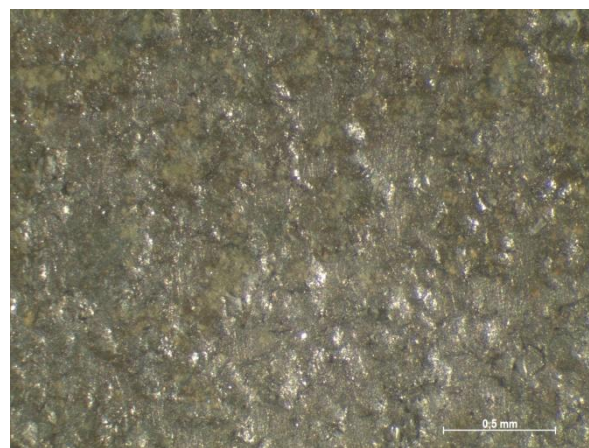
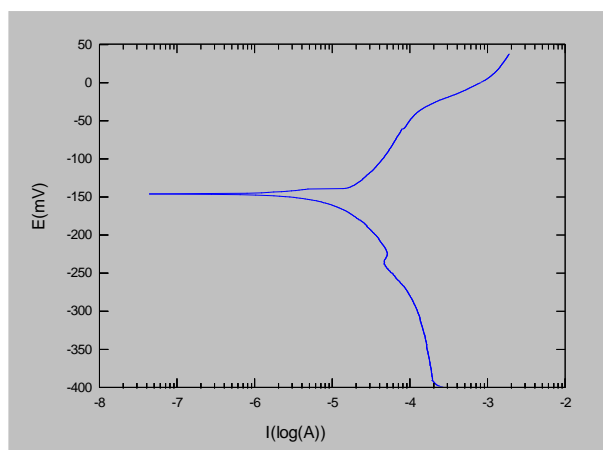
- **Uzorak 12** – Cu-Ni 70/30, uronjen u morsku vodu s dodatkom H_2SO_4
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 21.

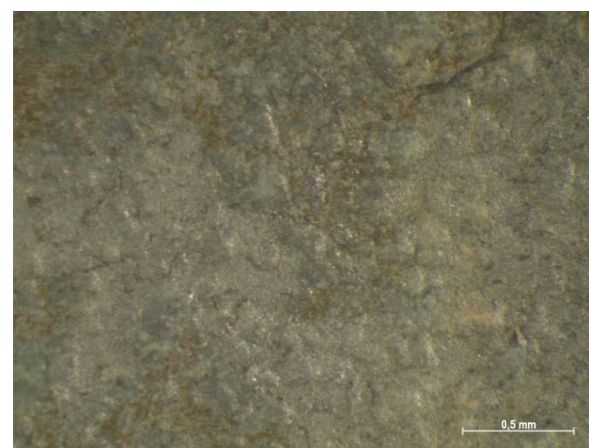
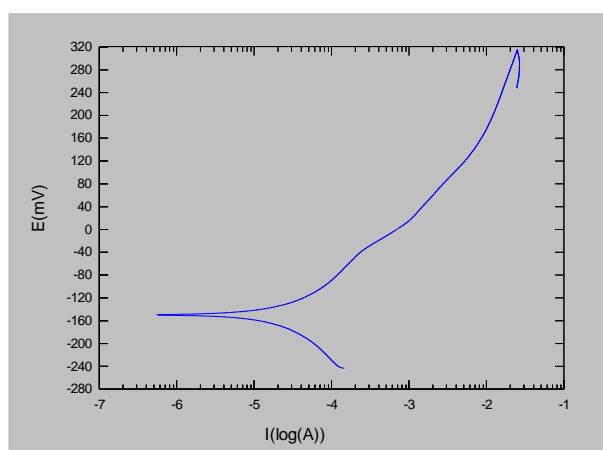
Tablica 21. Rezultati ispitivanja uzorka 12

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
60	-332	26,41	0,450	3977	-39

Slikama 55 i 56 prikazana je površina uzorka 12 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 55. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 12



Slika 56. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 12

Povećanjem temperature morske vode došlo je do iznimno velikog povećanja brzine korozije uzorka 12 u odnosu na uzorak 11. Kao i svi prethodni uzorci 70/30 Cu – Ni legure, uzorak 12 je također sklon rupičastoj koroziji.

6.5. Elektrokemijska ispitivanja uzoraka uronjenih 14 dana u morsku vodu prije ispitivanja

Uzorci 90/10 i 70/30 Cu – Ni legura bili su uronjeni u prirodnu i onečišćenu morsku vodu 14 dana prije elektrokemijskog ispitivanja. Elektrokemijska ispitivanja provedena su kao i kod prethodnih uzoraka pri temperaturi morske vode od 20 °C i 60 °C.

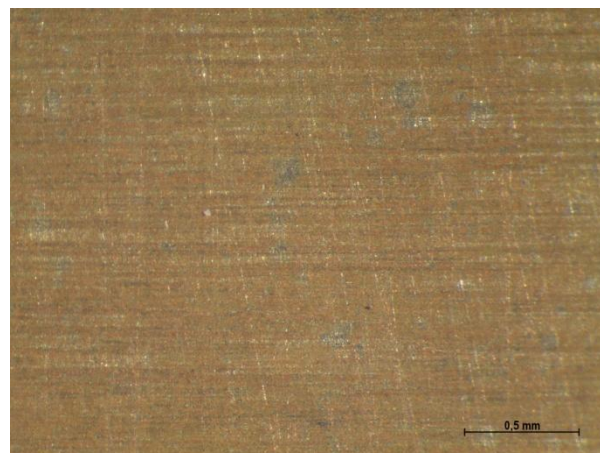
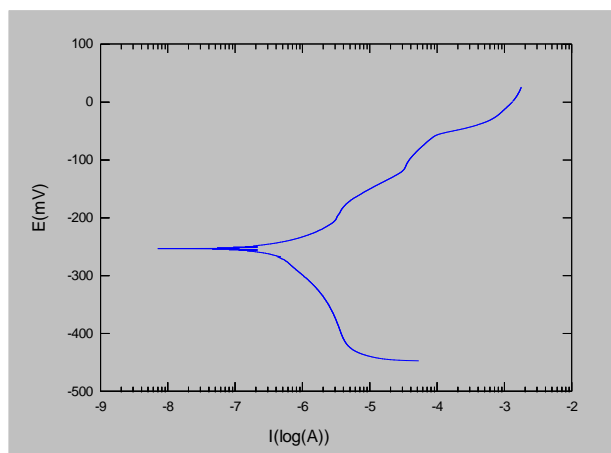
- **Uzorak 13** – Cu-Ni 90/10
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 20\text{ °C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 22.

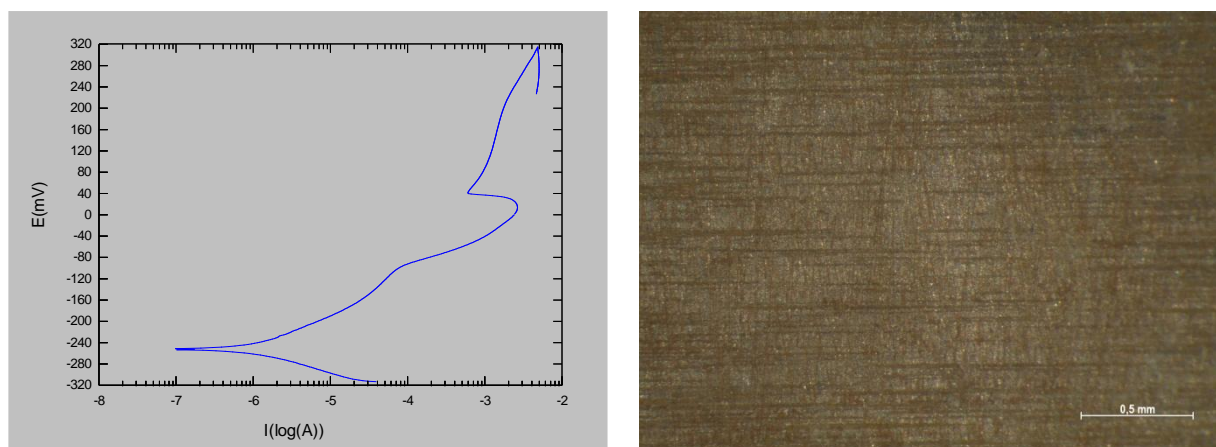
Tablica 22. Rezultati ispitivanja uzorka 13

ϑ [°C]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	ν_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
20	-200	0,752	0,015	17210	-110

Slikama 57 i 58 prikazana je površina uzorka 13 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 57. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 13



Slika 58. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 13

Brzina korozije uzorka 13 je iznimno niska te iznosi 0,015 mm/god. Iz dijagrama cikličke polarizacije je uočljivo da je uzorak sklon rupičastoj koroziji, čime je to prvi uzorak 90/10 legure koji je pokazao sklonost ovom obliku korozijskog razaranja.

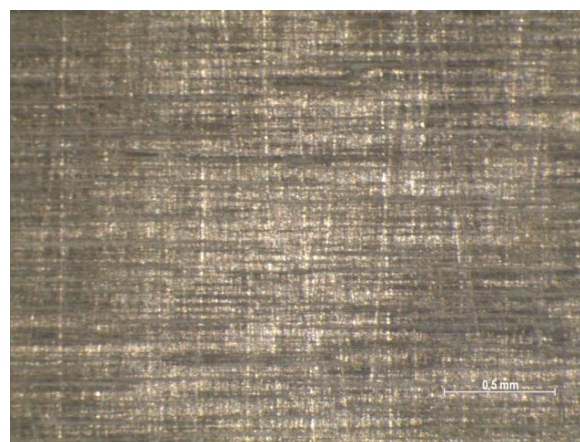
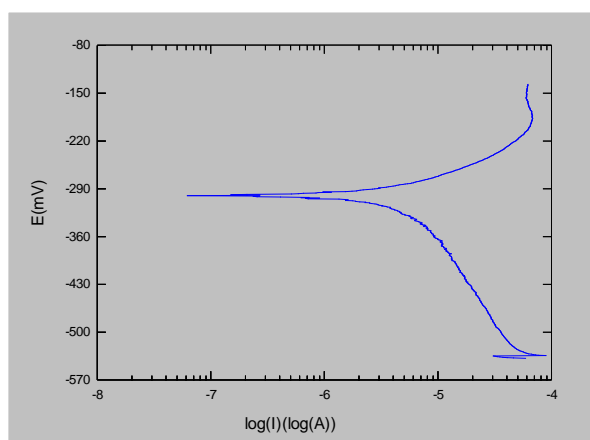
- **Uzorak 14** – Cu-Ni 90/10
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 23.

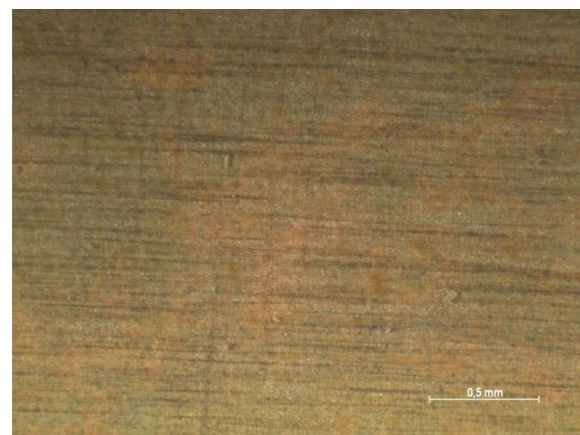
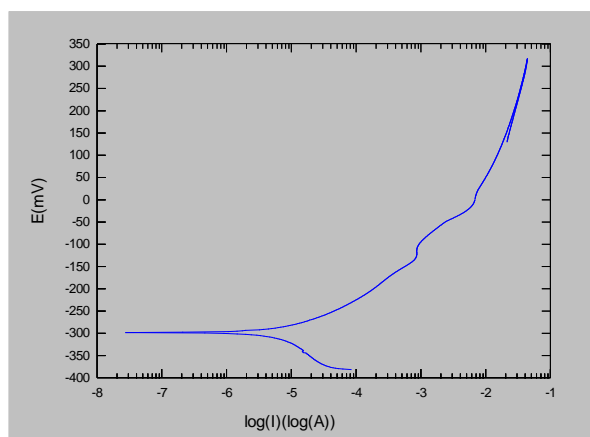
Tablica 23. Rezultati ispitivanja uzorka 14

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
60	-275	6,725	0,140	2664	-

Slikama 59 i 60 prikazana je površina uzorka 14 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 59. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 14



Slika 60. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 14

Brzina korozije uzorka 14 je 10 puta veća od brzine korozije uzorka 13 te iznosi 0,140 mm/god, za povećanje temperature morske vode od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uzorak nije osjetljiv na rupičastu koroziju, a na slici 60 vidljivo je razaranje zaštitnog sloja nastalo cikličkom polarizacijom (nejednolika boja površine).

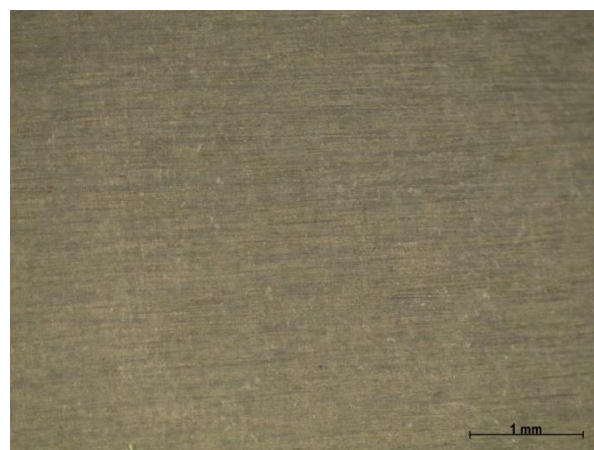
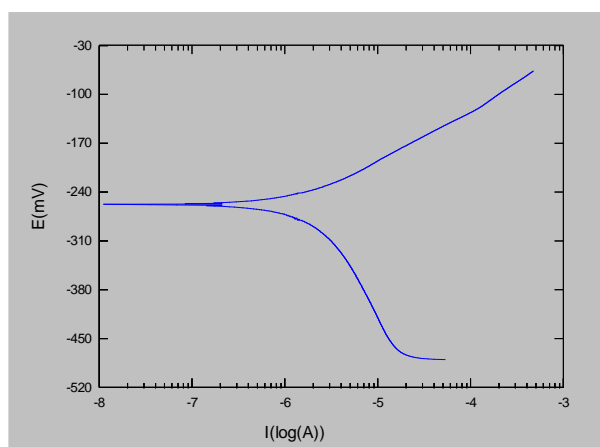
- **Uzorak 15** – Cu-Ni 90/10, uronjen u morsku vodu s dodatkom H_2SO_4
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}C$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 24.

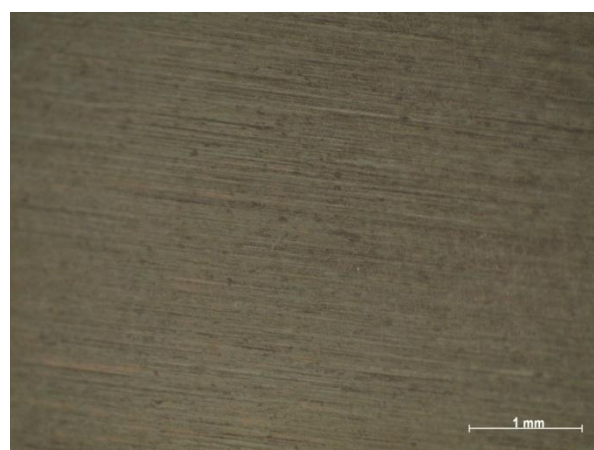
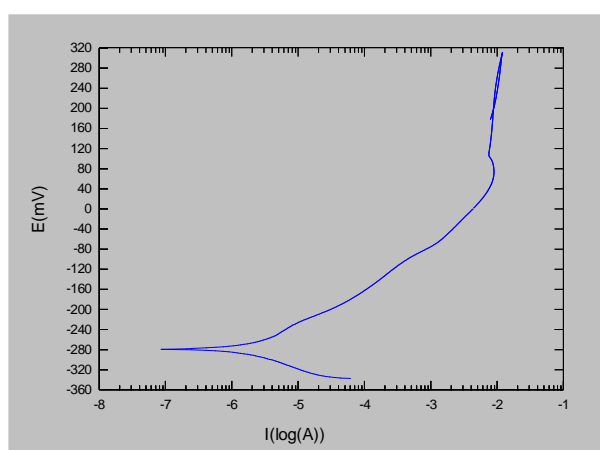
Tablica 24. Rezultati ispitivanja uzorka 15

ϑ [$^{\circ}C$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu A/cm^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
20	-234	1,965	0,0409	6288	-

Slikama 61 i 62 prikazana je površina uzorka 15 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 61. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 15



Slika 62. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 15

Brzina korozije uzorka 15 je iznimno niska i iznosi 0,0409 mm/god, ali je poprilično veća od brzine korozije uzorka 13 koji je bio uronjen u prirodnu morsku vodu, uz istu temperaturu ispitivanja te iznosi 0,015 mm/god. Nije primijećena sklonost rupičastoj koroziji.

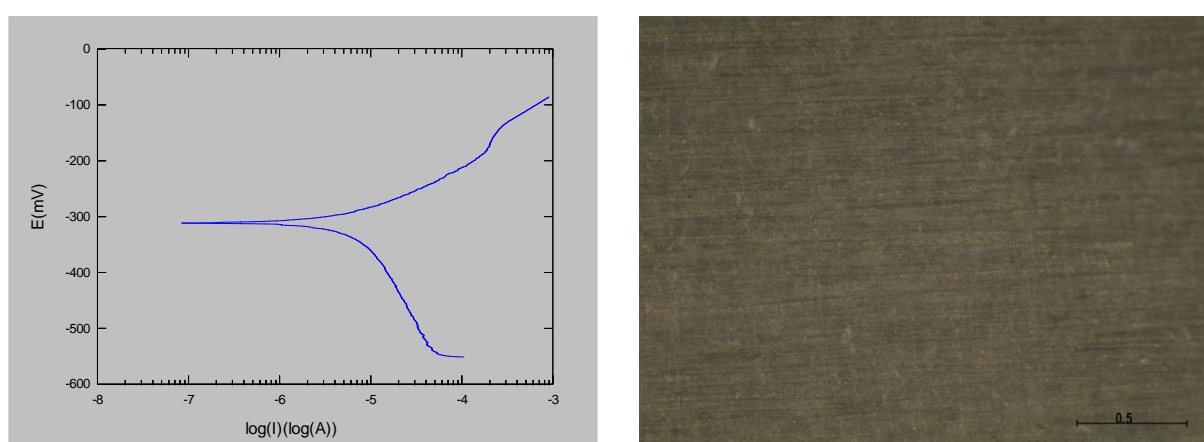
- **Uzorak 16** – Cu-Ni 90/10, uronjen u morsku vodu s dodatkom H_2SO_4
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 60\text{ }^\circ\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 25.

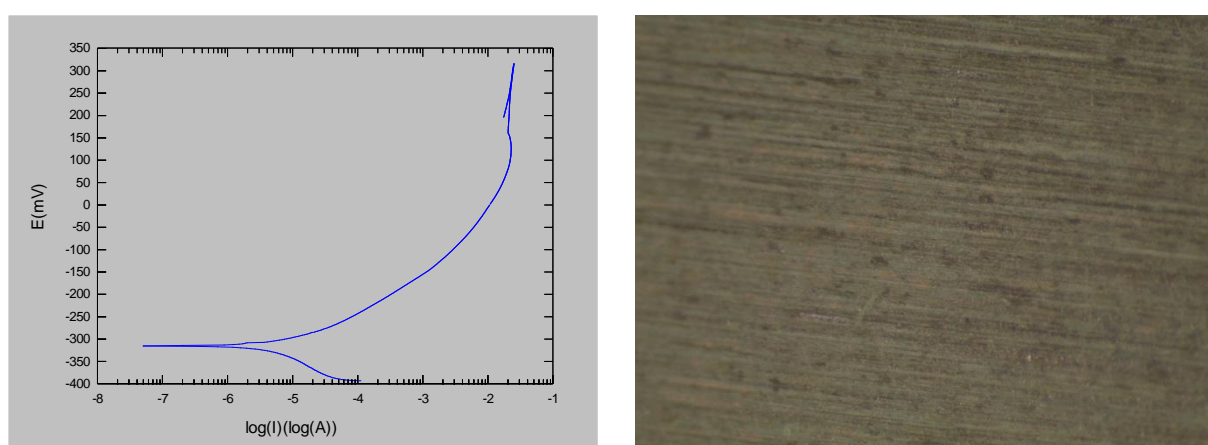
Tablica 25. Rezultati ispitivanja uzorka 16

ϑ [°C]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
60	-301	11,59	0,241	3142	-

Slikama 63 i 64 prikazana je površina uzorka 16 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 63. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 16



Slika 64. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 16

Brzina koroziije uzorka 16 je u odnosu na uzorak 14 značajno veća (0,241 naspram 0,140 mm/god), čime je vidljiv utjecaj prisutnosti sumporne kiseline u morskoj vodi na smanjenje zaštitnih svojstava pasivnog filma.

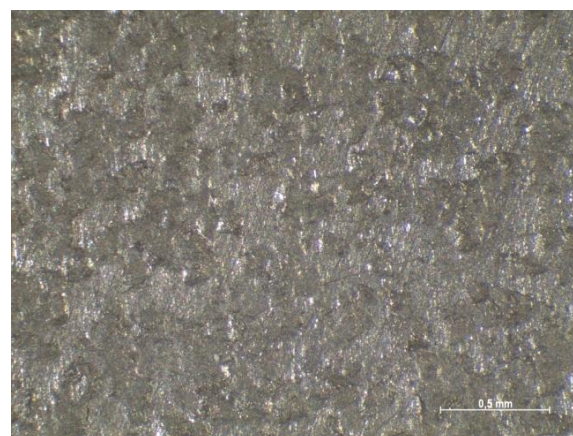
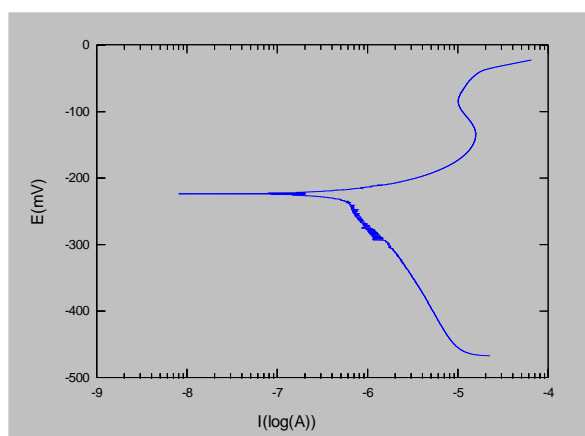
- **Uzorak 17** – Cu-Ni 70/30,
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 26.

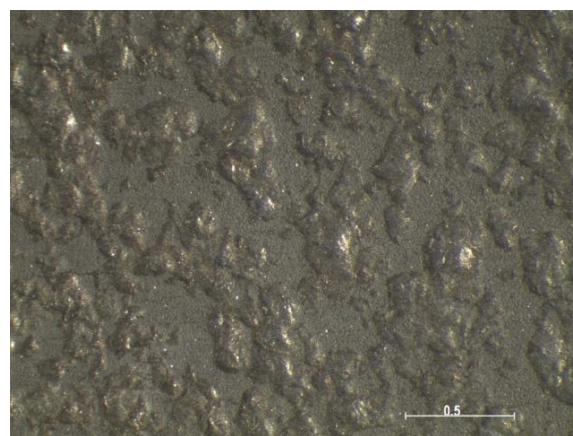
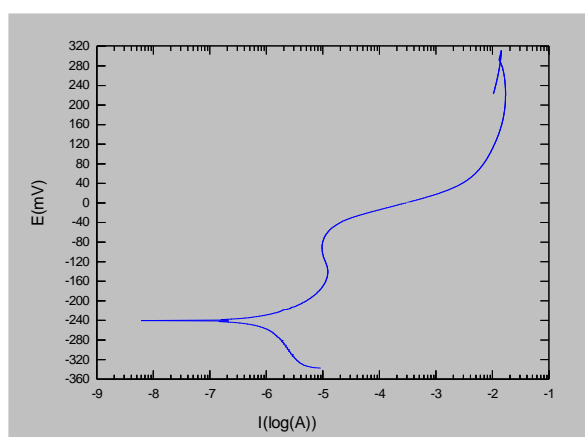
Tablica 26. Rezultati ispitivanja uzorka 17

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
20	-220	0,8125	0,0139	12470	- 80

Slikama 65 i 66 prikazana je površina uzorka 17 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 65. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 17



Slika 66. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 17

Brzina korozije uzorka 17 je niska i iznosi 0,0139 mm/god te nisu vidljiva nikakva oštećenja površine nakon provedenih ispitivanja. Uzorak u ovim uvjetima pokazuje sklonost rupičastoj koroziji.

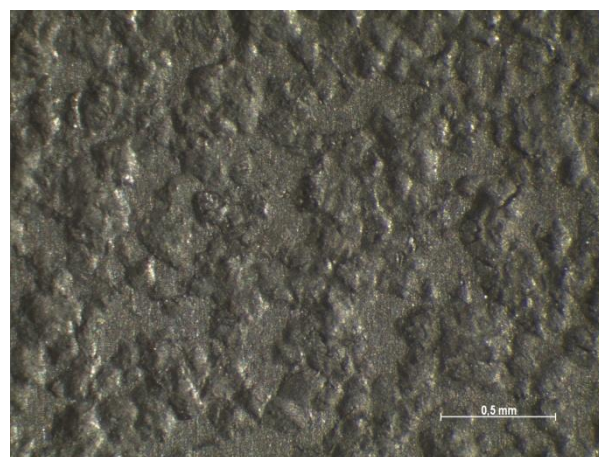
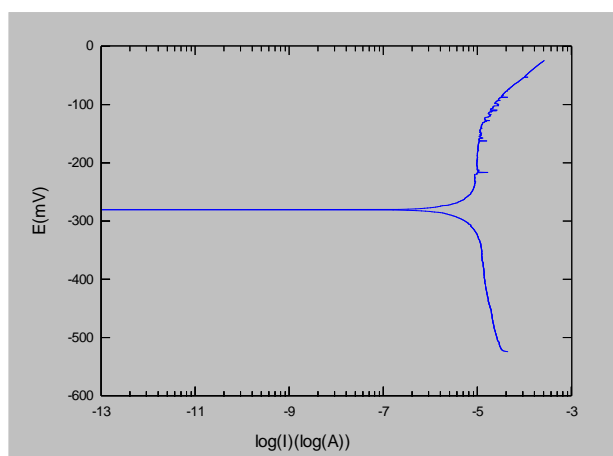
- **Uzorak 18** – Cu-Ni 70/30,
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 27.

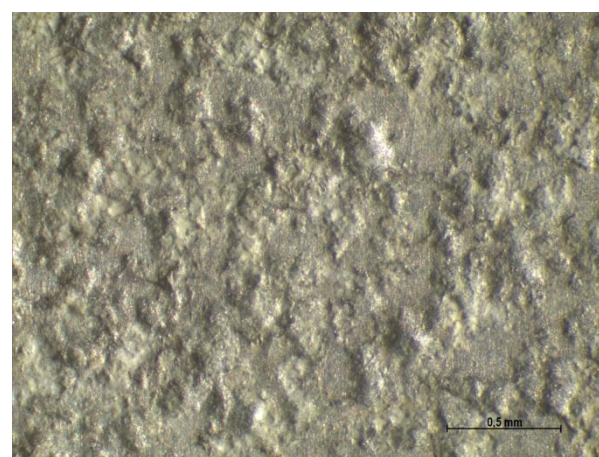
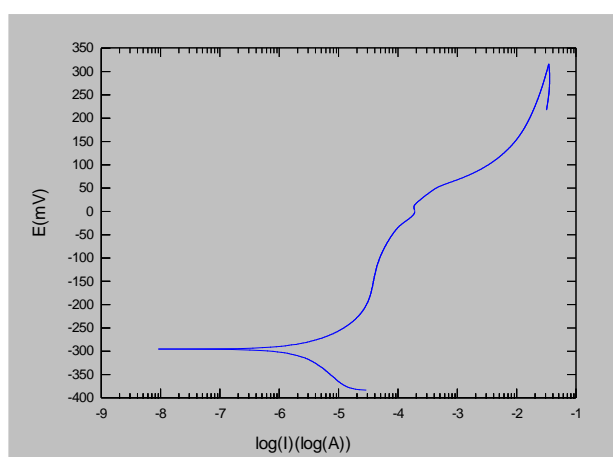
Tablica 27. Rezultati ispitivanja uzorka 18

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
60	-270	8,783	0,150	3610	+38

Slikama 67 i 68 prikazana je površina uzorka 18 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 67. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 18



Slika 68. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 18

Brzina korozije uzorka 18 iznosi 0,150 mm/god te je za više od 10 puta veća od brzine korozije uzorka 17. Uzorak u ovim uvjetima pokazuje sklonost rupičastoj koroziji.

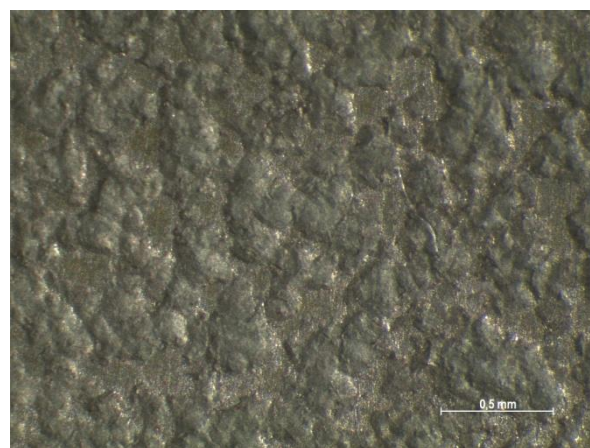
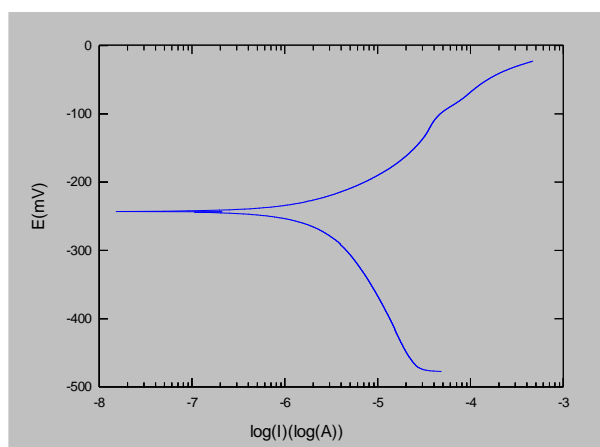
- **Uzorak 19** – Cu-Ni 70/30, uronjen u morsku vodu s dodatkom H_2SO_4
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja uzorka 19 prikazani su u tablici 28.

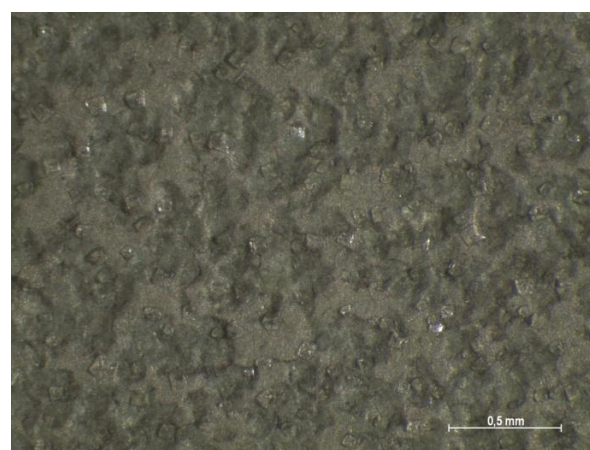
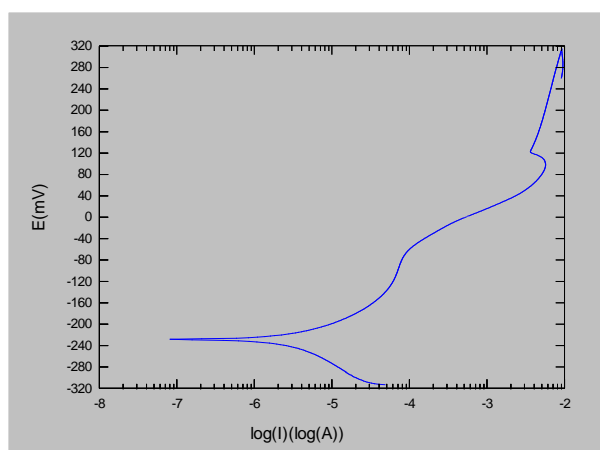
Tablica 28. Rezultati ispitivanja uzorka 19

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
20	-229	3,876	0,0662	7343	-59

Slikama 69 i 70 prikazana je površina uzorka 19 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 69. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 19



Slika 70. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 19

Brzina korozije uzorka 19 iznosi 0,0662 mm/god te je za približno 5 puta veća od brzine korozije uzorka 17 koji je bio uronjen u prirodnu morsku vodu. Uzorak u ovim uvjetima pokazuje sklonost rupičastoj koroziji.

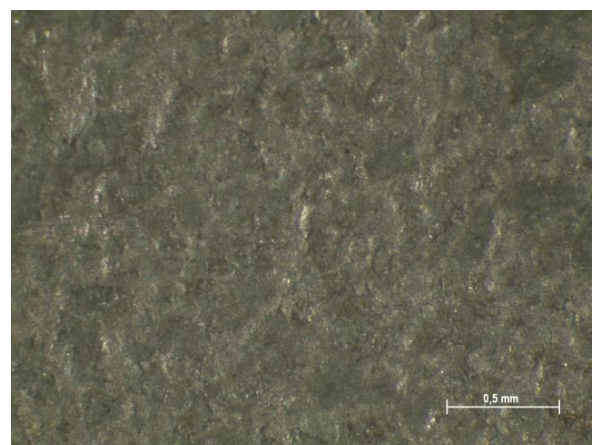
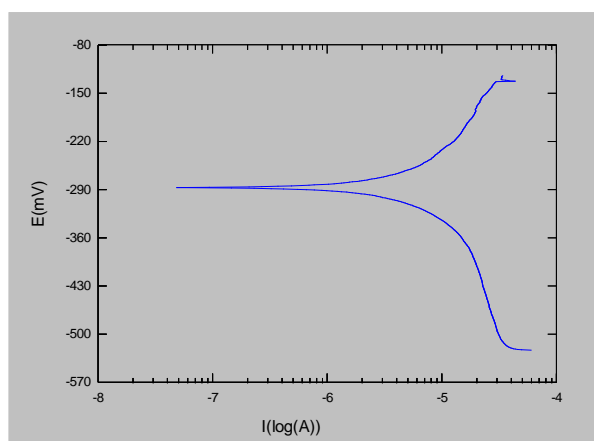
- **Uzorak 20** – Cu-Ni 70/30, uronjen u morsku vodu s dodatkom H_2SO_4
- Temperatura morske vode: $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rezultati ispitivanja uzorka 20 prikazani su u tablici 29.

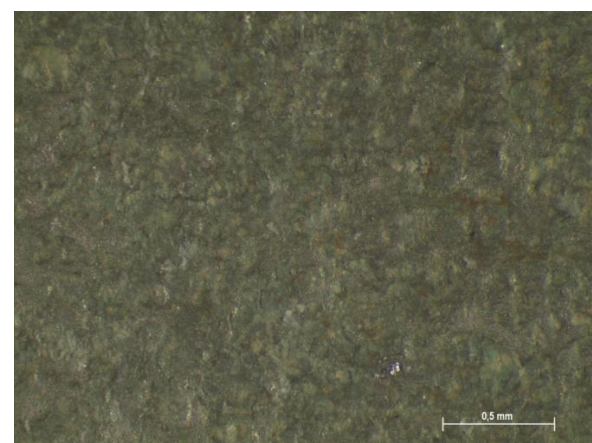
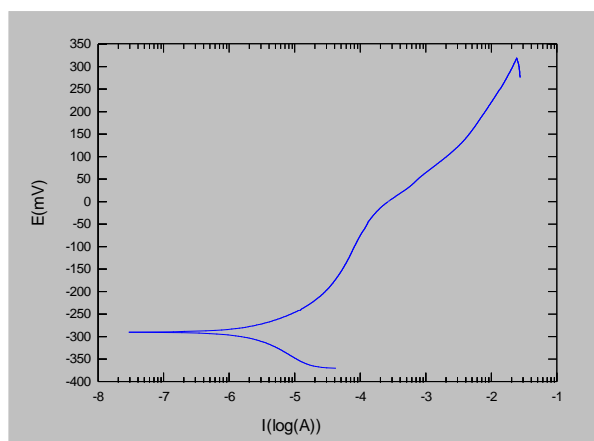
Tablica 29. Rezultati ispitivanja uzorka 20

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
60	-283	13,38	0,228	4276	-30

Slikama 71 i 72 prikazana je površina uzorka 20 nakon Tafelovog ispitivanja i cikličke polarizacije te pripadni dijagrami.



Slika 71. Dijagram Tafelove ekstrapolacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 20



Slika 72. Dijagram cikličke polarizacije i izgled površine nakon ispitivanja uzorka 20

Brzina korozije uzorka 20 iznosi 0,228 mm/god te je za približno 3 puta veća od brzine korozije uzorka 19 koji je ispitivan pri temperaturi morske vode od $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uzorak u ovim uvjetima pokazuje sklonost rupičastoj koroziji.

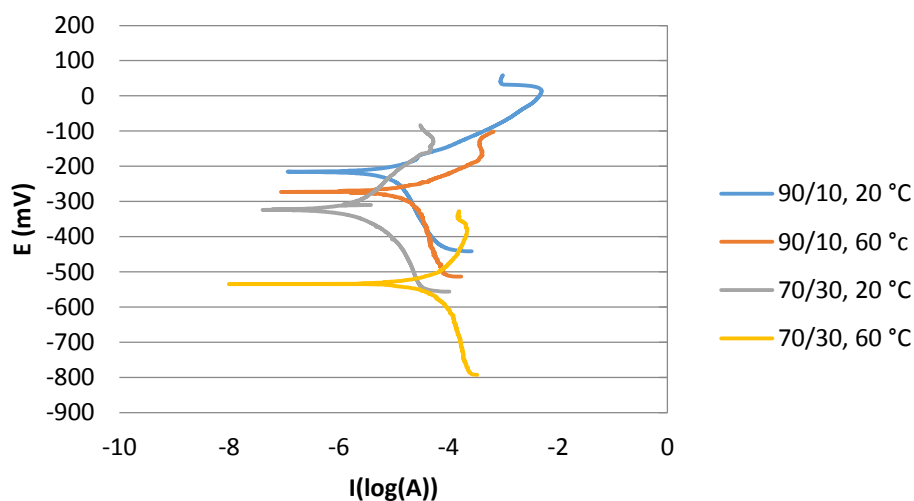
6.6. Analiza i usporedba rezultata ispitivanja

Tablicom 30 prikazani su zbirni rezultati svih elektrokemijskih ispitivanja. Vidljivo je da korozijski potencijal E_{kor} opada porastom temperature morske vode. Brzina korozije pri temperaturi morske vode od 20 °C je znatno niža od one pri temperaturi od 60 °C. 70/30 Cu-Ni legura pokazuje veću sklonost pojavi piting korozije za razliku od 90/10 Cu-Ni legure. Duljim vremenom uranjanja u morskoj vodi prije ispitivanja dolazi do višestrukog smanjenja brzine korozije u odnosu na uzorke koji su bili kraće uronjeni ili nisu uopće bili uronjeni. Sumpor koji se nalazio u onečišćenoj morskoj vodi negativno je utjecao na zaštitna svojstva stvorenog oksidnog filma te je kod tih uzoraka brzina korozije veća u odnosu na uzorke koji su bili uronjeni u prirodnu morsku vodu.

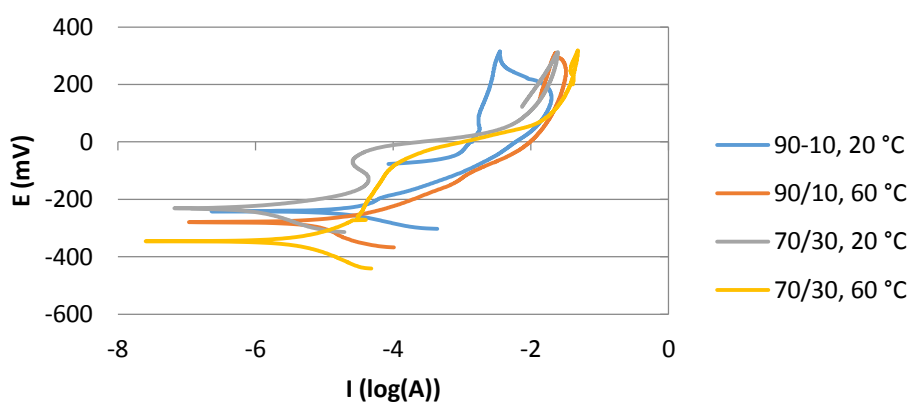
Tablica 30. Zbirni rezultati elektrokemijskih ispitivanja

Uzorak	θ [°C]	E_{kor} vs ZKE [mV]	j_{kor} [$\mu\text{a}/\text{cm}^2$]	v_{kor} [mm/god]	R_p [Ωcm^2]	E_{pit} vs ZKE [mV]
1	20	-193	11,73	0,244	974,8	-
2	60	-250	25,48	0,53	618,4	-130
3	20	-304	10,19	0,174	10430	-15
4	60	-369	84,31	1,439	508,6	-60
5	20	-208	4,938	0,102	3688	-
6	60	-254	56,57	1,177	514,5	-
7	20	-203	3,543	0,074	1618	-
8	60	-286	33,25	0,692	801,1	-
9	20	-403	1,153	0,0197	22370	-30
10	60	-276	50,68	0,865	2585	-125
11	20	-207	1,118	0,0191	6738	-21
12	60	-332	26,41	0,45	3977	-39
13	20	-200	0,752	0,015	17210	-110
14	60	-275	6,725	0,14	2664	-
15	20	-234	1,965	0,0409	6288	-
16	60	-301	11,59	0,241	3142	-
17	20	-220	0,8125	0,0139	12470	-80
18	60	-270	8,783	0,15	3610	38
19	20	-229	3,876	0,0662	7343	-59
20	60	-283	13,38	0,228	4276	-30

Slikama 73 i 74 prikazane su usporedbe Tafelovih dijagrama i dijagrama cikličke polarizacije za uzorke koji prije ispitivanja nisu bili uronjeni u morsku vodu.

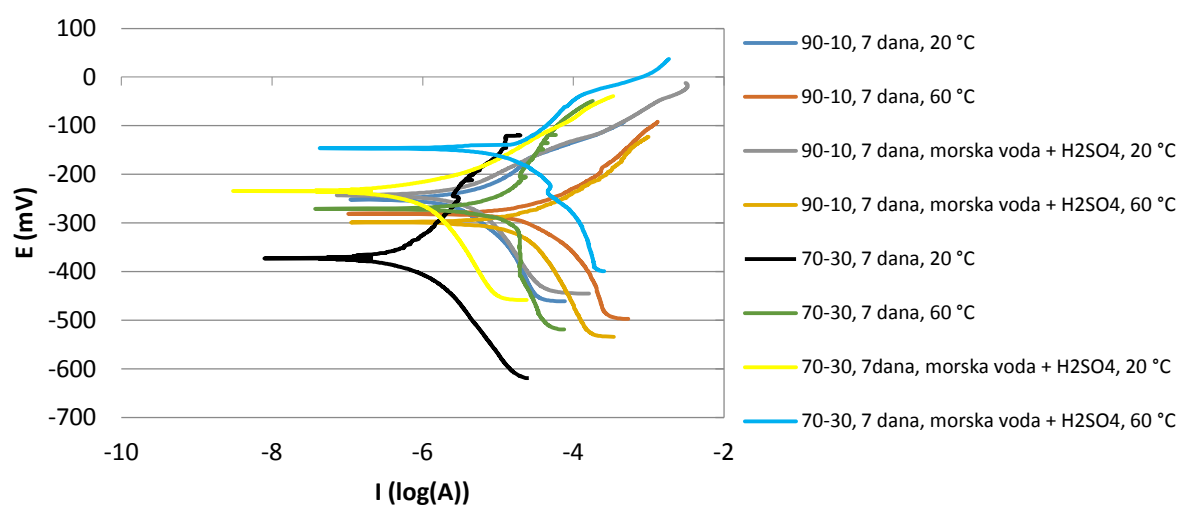


Slika 73. Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 1-4

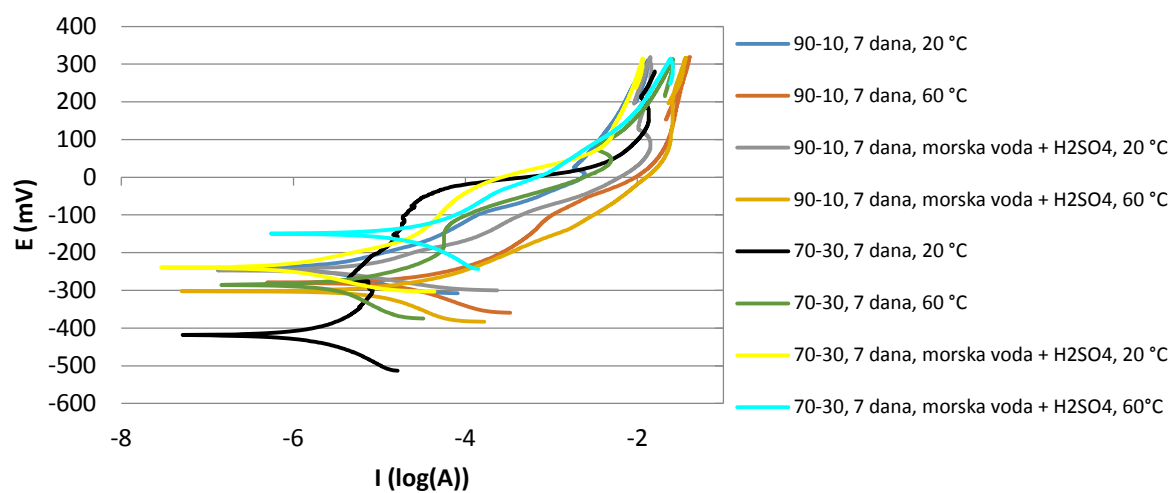


Slika 74. Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 1-4

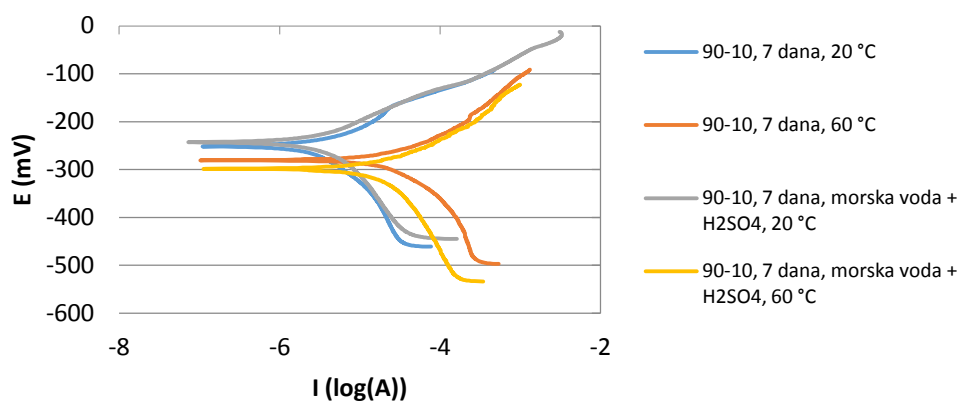
Slikama 75 do 80 prikazane su usporedbe Tafelovih dijagrama i dijagrama cikličke polarizacije za uzorke koji su prije ispitivanja bili uronjeni u prirodnu i onečišćenu morsku vodu 7 dana. Radi preglednosti također su prikazane usporedbe dijagrama samo za određenu leguru.



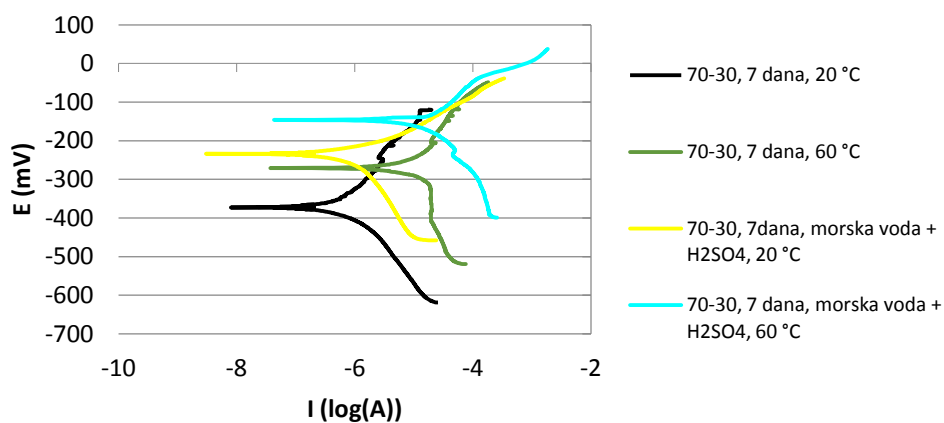
Slika 75. Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 5-12



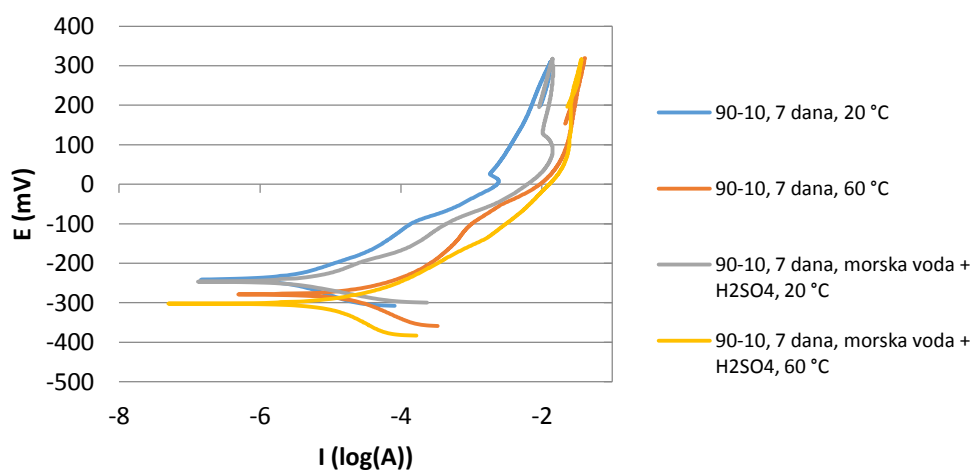
Slika 76. Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 5-12



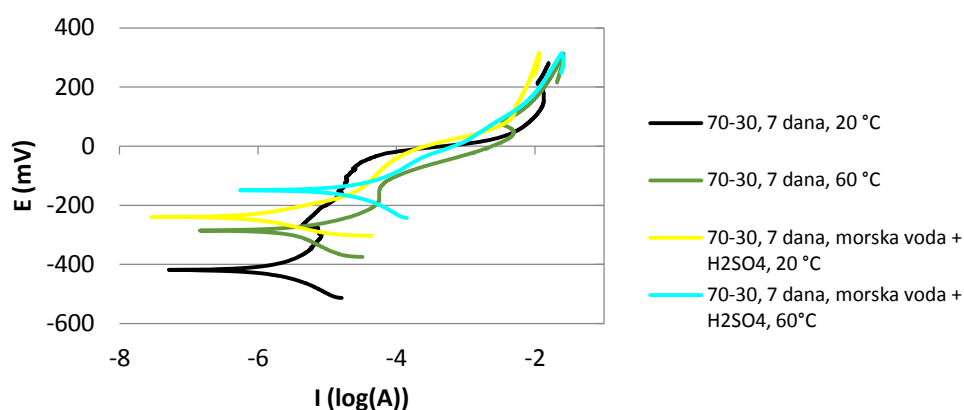
Slika 77. Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 5-8



Slika 78. Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 9-12

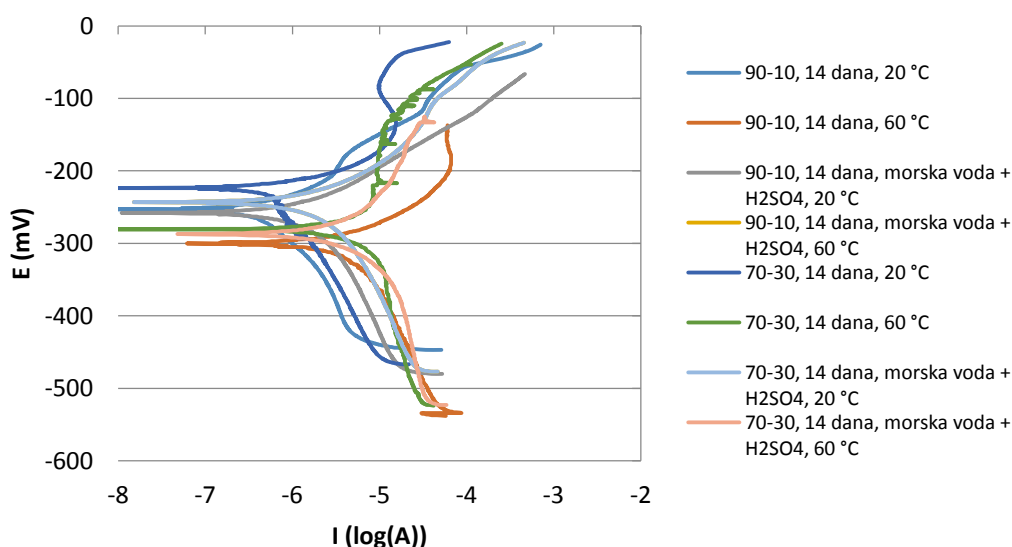


Slika 79. Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 5-8

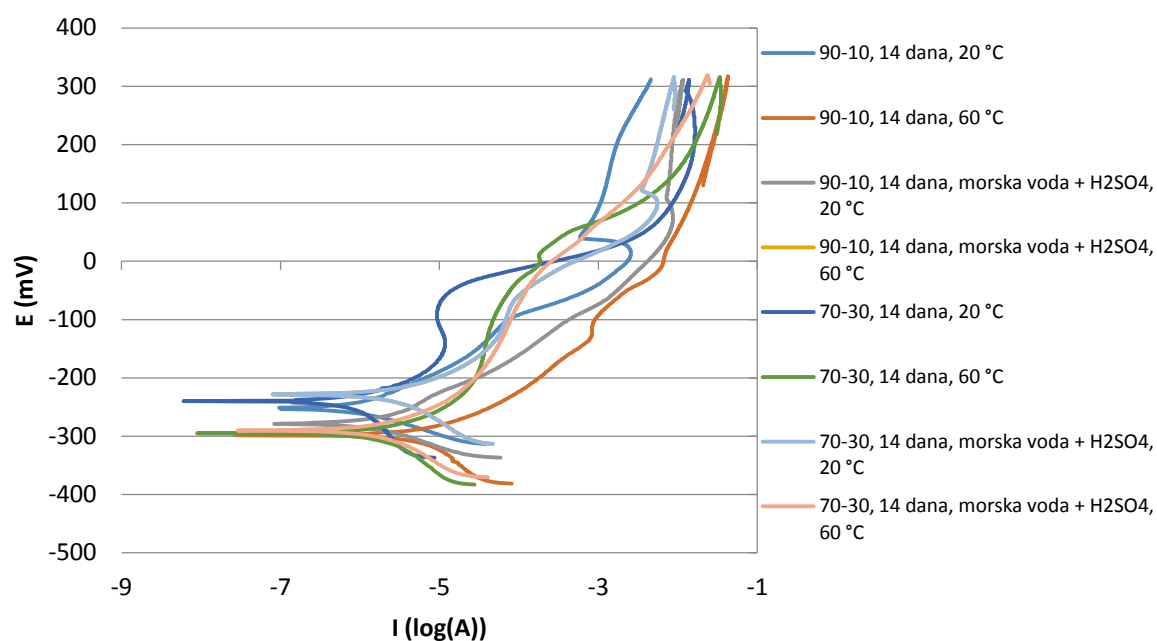


Slika 80. Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 9-12

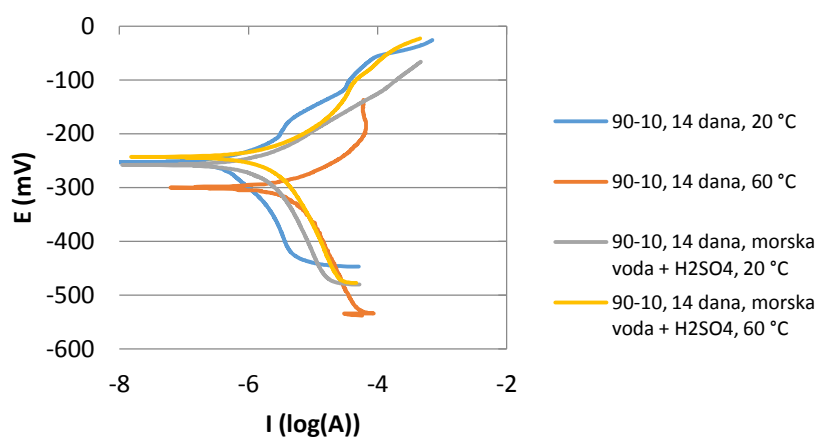
Slikama 81 do 86 prikazane su usporedbe Tafelovih dijagrama i dijagrama cikličke polarizacije za uzorke koji su prije ispitivanja bili uronjeni u prirodnu i onečišćenu morsku vodu 14 dana. Radi preglednosti također su prikazane usporedbe dijagrama samo za određenu leguru.



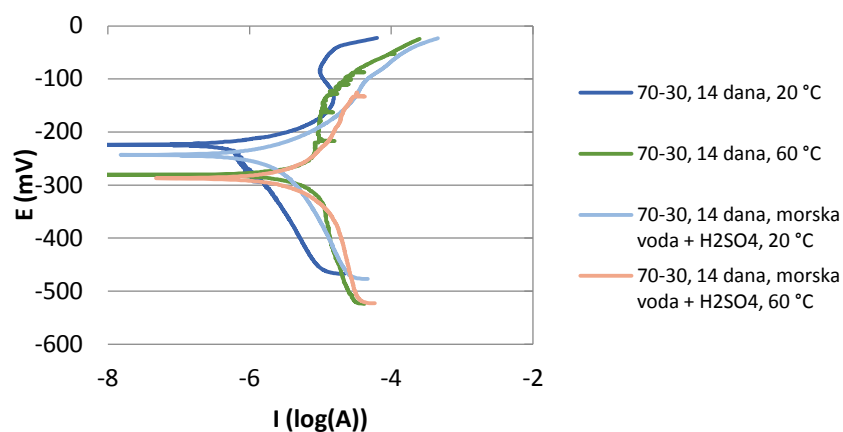
Slika 81. Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 13-20



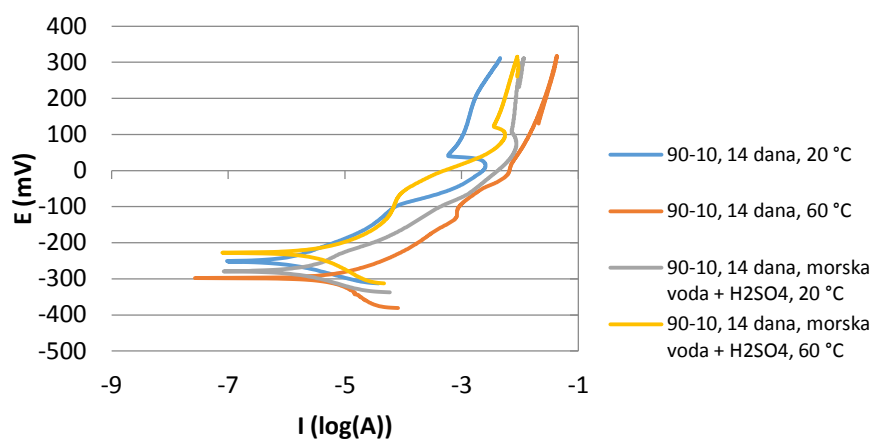
Slika 82. Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 13-20



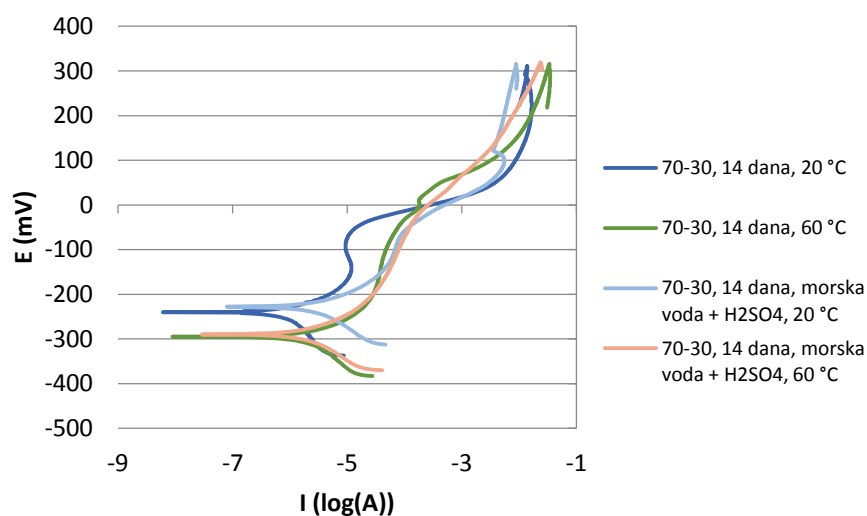
Slika 83. Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 13-16



Slika 84. Dijagrami Tafelove ekstrapolacije za uzorke 17-20

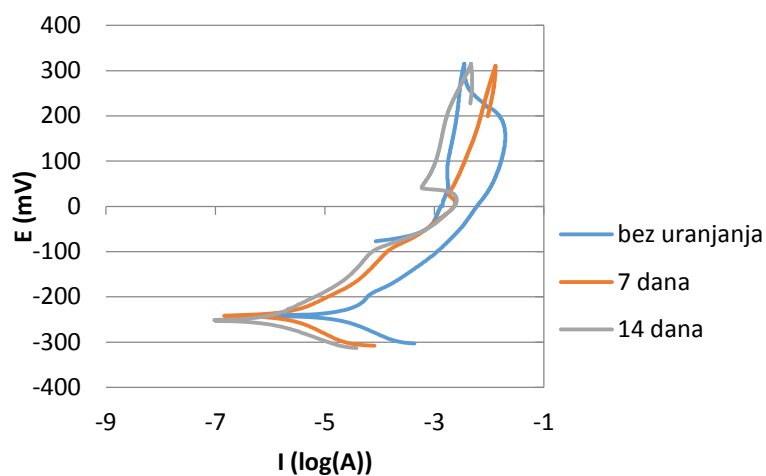


Slika 85. Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 13-16

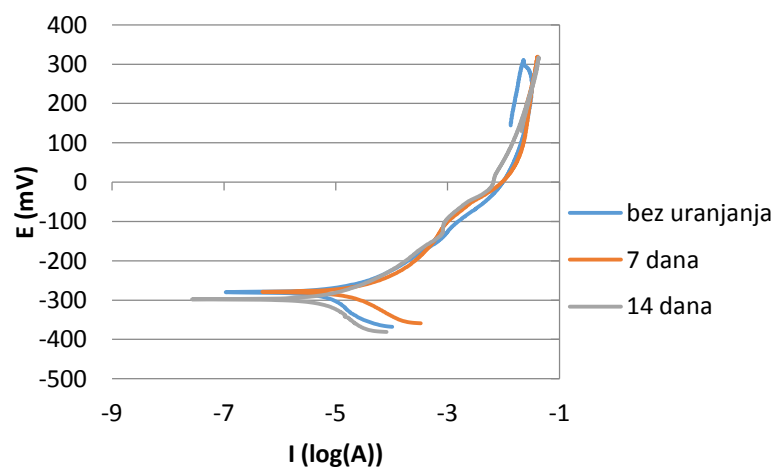


Slika 86. Dijagrami cikličke polarizacije za uzorke 17-20

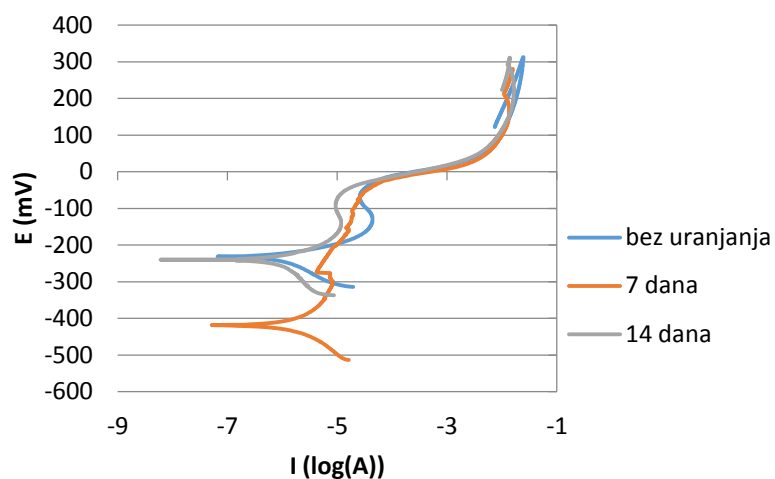
Slikama 87-94 prikazani su dijagrami cikličke polarizacije za 90/10 i 70/30 Cu – Ni legure za iste temperature ispitivanja i medije, ali za različita vremena uranjanja prije elektrokemijskih ispitivanja.



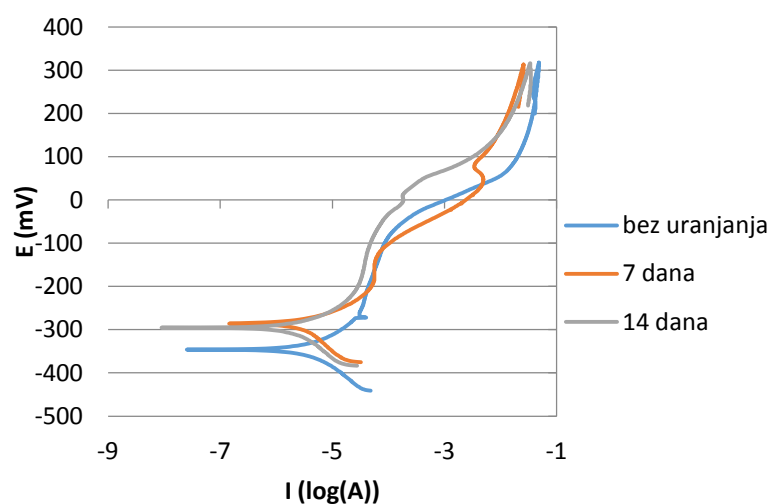
Slika 87. Dijagrami cikličke polarizacije za 90-10 leguru, temperatura ispitivanja 20 °C



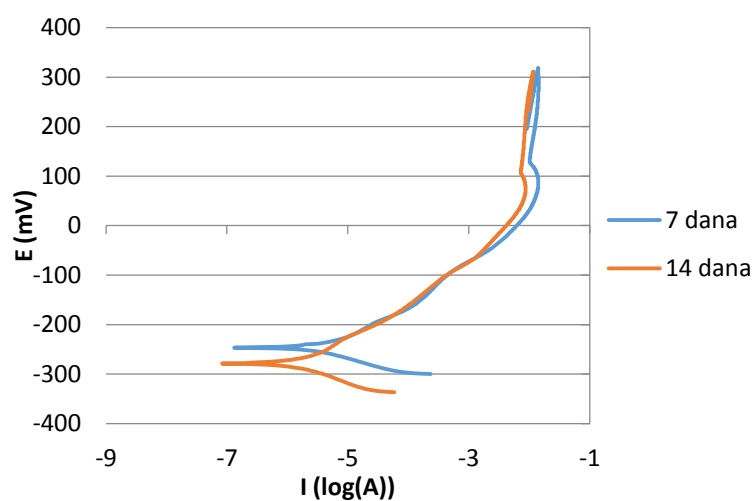
Slika 88. Dijagrami cikličke polarizacije za 90-10 leguru, temperatura ispitivanja 60 °C



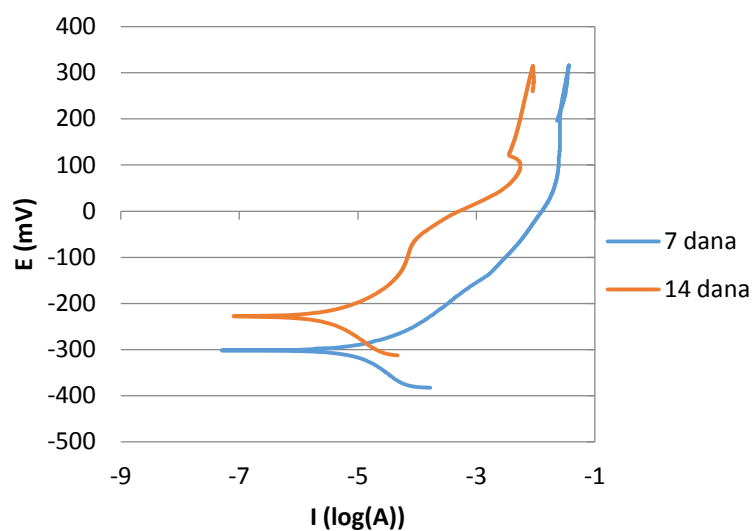
Slika 89. Dijagrami cikličke polarizacije za 70-30 leguru, temperatura ispitivanja 20 °C



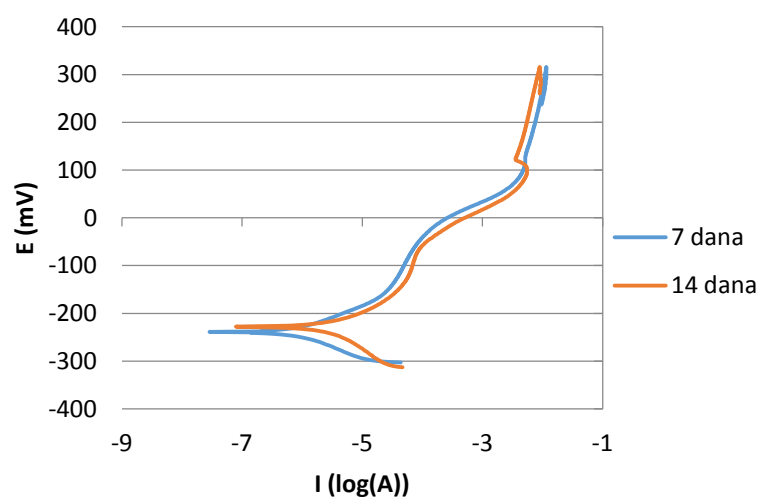
Slika 90. Dijagrami cikličke polarizacije za 70-30 leguru, temperatura ispitivanja 60 °C



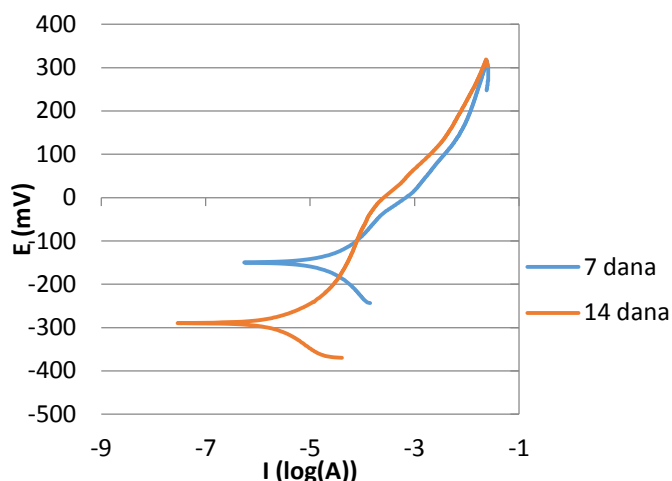
Slika 91. Dijagrami cikličke polarizacije za 90-10 leguru, morska voda + H_2SO_4 , temperatura ispitivanja 20 °C



Slika 92. Dijagrami cikličke polarizacije za 90-10 leguru, morska voda + H₂SO₄, temperatura ispitivanja 60 °C



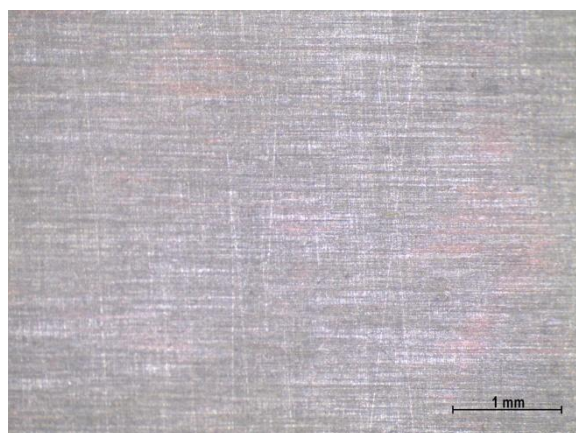
Slika 93. Dijagrami cikličke polarizacije za 70-30 leguru, morska voda + H₂SO₄, temperatura ispitivanja 20 °C



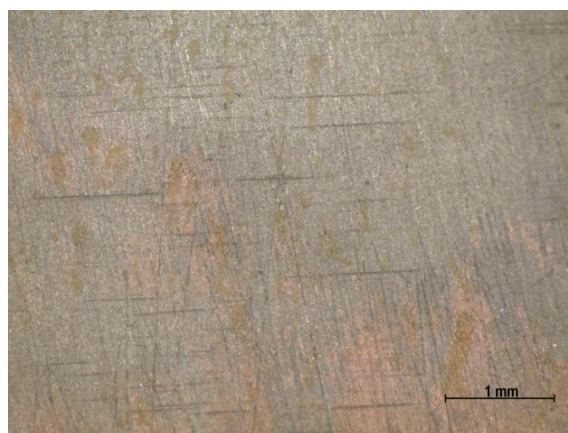
Slika 94. Dijagrami cikličke polarizacije za 70-30 leguru, morska voda + H_2SO_4 , temperatura ispitivanja $60\text{ }^\circ\text{C}$

Provedenim elektrokemijskim ispitivanjima utvrđeno je slijedeće:

- Porastom temperature medija, na uzorcima na kojima se nije stvorio zaštitni oksidni sloj, došlo je do izrazito velikog povećanja brzine korozije. Slikom 95 prikazani su uzorci 1 i 2 nakon provedene cikličke polarizacije. Na uzorku 2 koji je ispitivan na temperaturi od $60\text{ }^\circ\text{C}$ došlo je do mnogo većeg korozijskog oštećenja površine nego na uzorku 1 koji je ispitivan na temperaturi od $20\text{ }^\circ\text{C}$. Brzina korozije uzorka 1 iznosi $0,244\text{ mm/god}$ dok kod uzorka 2 iznosi $0,530\text{ mm/god}$.



Uzorak 1

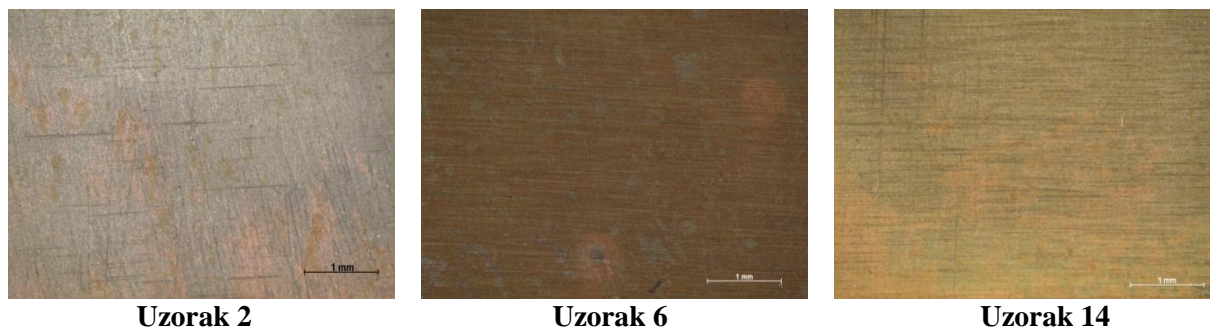


Uzorak 2

Slika 95. Uzorci 1 i 2 nakon cikličke polarizacije

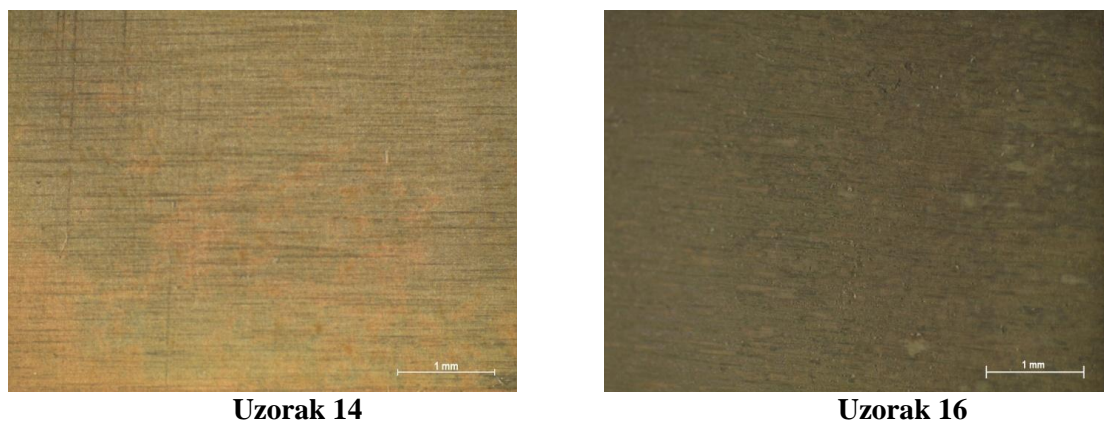
- Duljim vremenom uranjanja u morskoj vodi raste korozijska postojanost legura. Slikom 96 prikazani su uzorci legure 90/10 nakon cikličke polarizacije koji su bili uronjeni u morsku vodu 7 dana (uzorak 6) i 14 dana (uzorak 14) te uzorak koji nije bio izložen morskoj vodi prije elektrokemijskih ispitivanja (uzorak 2). Temperatura

ispitivanja je iznosila 60 °C. Do najvećeg oštećenja je došlo kod uzorka koji nije bio uronjen u morsku vodu.



Slika 96. Uzorci legure 90/10 nakon cikličke polarizacije; uzorak 2 koji nije bio izložen morskoj vodi prije ispitivanja, uzorak 6 koji je bio uronjen 7 dana te uzorak 14 koji je bio uronjen 14 dana

- Potencijal otvorenog stujnog kruga E_{ok} pada porastom temperature medija. Tako kod uzorka 1 koji je ispitivan na temperaturi od 20 °C E_{ok} iznosi -193 mV, dok kod uzorka 2 koji je ispitivan na temperaturi 60 °C E_{ok} iznosi – 250 mV.
- Cu – Ni 70/30 legura je manje otporna na pojavu piting korozije za razliku od 90/10 legure. Kod svih uzoraka 70/30 legure je došlo do pojave pitinga dok je kod 90/10 legure to slučaj samo kod uzorka koji je ispitivan nakon 14 dana izlaganja prirodnoj morskoj vodi pri temperaturi morske vode od 20 °C.
- Onečišćenje morske vode sumporom izrazito negativno utječe na zaštitna svojstva oksidnog filma ovih legura. Brzina korozije uzorka 14 koji je bio uronjen u prirodnu morsku vodu 14 dana iznosi 0,140 mm/god, dok kod uzorka 16 koji je bio uronjen u morsku vodu s dodatkom H_2SO_4 brzina korozije iznosi 0,241 mm/god. Temperatura ispitivanja za oba uzorka je bila 60 °C. Slikom 97 prikazane su površine tih uzoraka nakon cikličke polarizacije. Na površini uzorka 16 vidljiva su mjesta inicijacije piting korozije.



Slika 97. Površine uzoraka 14 i 16 nakon cikličke polarizacije

7. Zaključak

Cu – Ni legure su nezamjenjive u mnogim primjenama zbog svojih pozitivnih svojstava. To se prije svega odnosi na korozijsku postojanost u morskoj vodi, otpornost na obraštanje te vrlo dobra mehanička svojstva čak i pri niskim temperaturama. Korozijska postojanost ovih legura temelji se na zaštitnom oksidnom sloju tako da su one izrazito otporne na opću koroziju te lokalne oblike korozijskog razaranja. Iako je to materijal visoke cijene, dolazi do brzog povratka ulaganja zbog toga što ovaj materijal ne zahtjeva gotovo nikakva naknadna ulaganja uz pravilno održavanje i pridržavanje određenih mjera. Najveću je pažnju potrebno obratiti na pravilno formiranje pasivnog sloja pri kojem legura ne smije biti izložena onečišćenoj morskoj vodi. Ukoliko dođe do toga, pasivni sloj neće pružati dovoljnu zaštitu te će doći do ubrzanog korozijskog razaranja materijala. Nakon 2 do 3 mjeseca dolazi do potpunog razvoja zaštitnog sloja, međutim moguće je puštanje konstrukcija izrađenih od ovog materijala u rad puno prije nego dođe do toga. Budući da su ove legure oblikovljive u hladnom i toplom stanju te da ih je moguće lijevati, moguća je izrada širokog raspona konstrukcija od ovog materijala. Mora se istaknuti da su ove legure pogodne za spajanje postupcima zavarivanja i tvrdog lemljenja pa je spajanje komada izrađenih od ovog materijala jednostavno uz adekvatne dodatne materijale. Cu – Ni legure se ne prevlače osim ako su takvi estetski zahtjevi ili postoji opasnost od bimetalne korozije. Današnja istraživanja Cu – Ni legura najviše su fokusirana na svojstva zaštitnog sloja koji se stvara na površini materijala te njegovo ponašanje u različitim eksploatacijskim uvjetima.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su elektrokemijska ispitivanja uzoraka Cu – Ni legura 90/10 i 70/30. Određen je korozijski potencijal otvorenog strujnog kruga (E_{ok}), brzina korozije (v_{kor}), polarizacijski otpor (R_p), gustoća korozijske struje (j_{kor}) te piting potencijal (E_{pit}). Ispitivanja su provedena na uzorcima koji nisu bili izloženi morskoj vodi prije ispitivanja te na uzorcima koji su bili uronjeni 7 i 14 dana u prirodnu i onečišćenu morsku vodu prije ispitivanja. Temperature morske vode pri elektrokemijskim ispitivanjima su iznosile 20 i 60 °C te je ukupno ispitano 20 uzoraka.

Eksperimentalnim dijelom rada utvrđeno je da korozijski potencijal Cu – Ni legura pada rastom temperature medija. 70/30 legura pokazuje znatno veću sklonost pojave rupičaste korozije u odnosu na 90/10 leguru. Duljim vremenom uranjanja u prirodnoj morskoj vodi dolazi do formiranja oksidnog sloja boljih svojstava korozijske otpornosti te se brzina korozije prema tome u velikoj mjeri smanjuje. Prisutnost sumpora u morskoj vodi negativno

utječe na zaštitna svojstva formiranog pasivnog filma te on ne pruža dovoljnu zaštitu u morskoj vodi. Porastom temperature medija brzina korozije raste velikom brzinom. Pri porastu temperature morske vode za 40 °C (s 20 °C na 60 °C) kod pojedinih uzoraka došlo je do porasta brzine korozije za više od 10 puta što zorno pokazuje utjecaj temperature morske vode na svojstva korozijske otpornosti.

Provedena elektrokemijska korozijska ispitivanja potvrdila su visoku korozijsku otpornost korištenih Cu – Ni legura u morskoj vodi kao i važnost pravilnog formiranja zaštitnog oksidnog filma potrebnog za osiguranje korozijske postojanosti.

8. Literatura

- [1] Legierungen des Kupfers mit Zinn, Nickel, Blei und anderen Metallen (Fachbuch), Deutsches Kupfer – Institut, Berlin 1965.
- [2] Copper-nickel alloys, properties and applications, Nickel Institute, 1982.
- [3] URL: https://www.copper.org/applications/marine/cuni/properties/DKI_booklet.html#2.3 – pristupljeno 24.6.2018.
- [4] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, sveučilišni udžbenik, Fakultet strojarstva i brodogranje, Zagreb, 2002.
- [5] URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/File:NatCopper.jpg> – pristupljeno 24.6. 2018.
- [6] URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Copper> - pristupljeno 24.6.2018.
- [7] URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nikal> -pristupljeno 24.6.2018.
- [8] J.P. Chubb, J. Billingham: Effect of alloying and residual elements on strength and hot ductility of cast cupro – nickel, J. Metals, ožujak 1978.
- [9] Richtwerte fur die spanende Bearbei – tung von kupfer und Kupferlegierun – gen. Informationsdruck i. 18, Deutsches kupfer Institut, Berlin 1983.
- [10] Copper – nickel Welding and Fabrication; Nickel Institute Publication 12014, Second Edition, veljača 2013.
- [11] Carol A. Powell: The Application of Copper Nickel Alloys in Marine Systems, Nickel Development Institute, 1992.
- [12] Wilhelm Schleich: Application of copper – nickel alloy UNS C70600 for seawater service, KM Europa Metal AG, Osnabrück
- [13] P.T. Gilbert: Corroston Resisting Properties of 90/10 Copper – Nickel – Iron Alloys with Particular Reference to Offshore Oil and Gas Applications, British Corrosion Journal, Vol. 14, Institute of Materials, 1979.
- [14] Izvještaj, Univerity of Applied Science Hamburg, broj K241 – 2000, Hamburg, srpanj 2000.
- [15] G.L.Bailey, Copper Nickel Iron Alloys Resistant to Sea Water Corrosion, Journal od the Institute of Metals, Vol. 79, str. 243-292, 1951.

- [16] W.W.Kirk, T.S.Lee, R.O.Lewis, Corrosion and Marine Fouling Characteristics of Copper Nickel Alloys, Paper 16, CDA Conference Copper in Marine Environments, ožujak 1985.
- [17] Carol Powell, Roger Francis: The Corrosion Performance of Metals for the Marine Environment: A Basic Guide, European Federation of Corrosion and NACE International, 2012.
- [18] Protection of seawater system pipework and heat exchanger tubes in HM surface ships and submarines, Defence Standard 02 – 781, Issuer 2 , MoD, London
- [19] Preventing Biofouling with Copper – Nickel, CDA Publication P157, listopad 2002.
- [20] J. Mathiyarasu, N. Palaniswamy, V.S, Muralidharan: Corrosion resistance of cupronickels – An overview, Corrosion Science and Engineering Division, Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi, India, Vol. 18, No. 1, 2000.
- [21] Evert D.D. Durning: Corrosion Atlas, Third Edition, Association of Companies and Organizations for Energy and Environment, 1997.
- [22] B.Sun, T.Ye, Q. Feng, J. Yao, M.Wei: Accelerated Degradation Test and Predictive Failure Analysis of B10 Copper – Nickel Alloy under Marine Environmental Conditions, Materials 2015, 8, 6029-6042, MDPI, Basel 2015.
- [23] E. Stupišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2007.
- [24] I. Stojanović: Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2011.
- [25] A.Kaćunić: Zaštita ugljičnog čelika u morskom okolišu, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
- [26] V.Desnica: Prijenosni uređaj za rentgensku fluorescentnu analizu (XRF) kao jedinstveni instrument za in situ elementarnu karakterizaciju objekata kulturne baštine, stručni članak, Godišnjak zaštite spomenika kulture Hrvatske, Vol. 33/34 No. 33/34, Zagreb 2009.
- [27] https://www.copper.org/resources/properties/microstructure/cu_nickel.html - pristupljeno 17.4.2019.

PRILOZI

I. CD-R disk